溶融炭酸塩型燃料電池発電システムに関する研究

溶融炭酸塩型燃料電池発電システムに関する研究

渡 辺 隆 夫

①

溶融炭酸塩型燃料電池発電システムに関する研究

1996年1月

渡 辺 隆 夫

目　次

第1章　序　論

1．1　本研究の背景

1.1.1　我が国のエネルギー・電力需給

世界のエネルギー需給は今後ひっ迫化の可能性が指摘されている。エネルギーの需要は増大を続け、１９９０年から２０１０年の間には約５０％の増大が見込まれており、発展途上国、特にアジア地域での高い伸びが予想されている。エネルギーの供給は従来化石燃料がその大半を担ってきたが、今後も全エネルギーの９０％程度を占めて行くものと見込まれている。

我が国のエネルギー需給は二度にわたる石油危機を境に、石油依存脱却への転換が図られ、一次エネルギーに占める石油依存率は石油危機当時の７７％から１９９１年時点で５７％へと低下はしている。しかし、石油以外も含めた化石燃料全体に対しては依然として８５％という高い依存率となっている。この間、エネルギー需要の伸び率は１％以下で推移してきたが、近年は省エネルギー対策の一応の達成、低廉なエネルギー価格を反映して、再び大きな増加率を示す様になった。

この様な状況の中、我が国のエネルギー政策では、安定供給が依然最重要課題となっており、世界的な中東石油への依存度上昇のなかで、引き続き石油依存度の低減、自主開発が進められている。また、近年地球環境問題に対する議論が高まってきており、化石燃料の消費によって発生する炭酸ガスに起因して、「地球温暖化防止行動計画」、「気候変動枠組み条約」の発効など、今後のエネルギー需給のなかで配慮すべき新たな課題も提示されてきている。

一方、電力はクリーンで取り扱いが容易な密度の高いエネルギーとして、我々の生活に不可欠なエネルギーとなっている。その需要はエネルギー総需要を上回る伸びで増大しており、今後も同様の傾向が続くことが予測されている。電力の安定供給は、生活の高度化、経済社会発展の基盤として、ますます重要度を増しており、電源立地のリードタイムの長期化、電力需給の地域間格差などの課題が懸念されるなか、効率的で柔軟性に富んだ電力供給システム、環境調和型社会の実現に対応した電力需給構造の構築が強く求められている。

我が国の電源構成の推移と今後の予測を図１．１に示す。従来は石油火力主体の電源構成から、天然ガス火力や石炭火力への転換や原子力発電の増大により、石油危機以降の石油依存率低減へ向けて推移してきた。今後、需要の増大に伴う供給力増強の中で、炭酸ガ

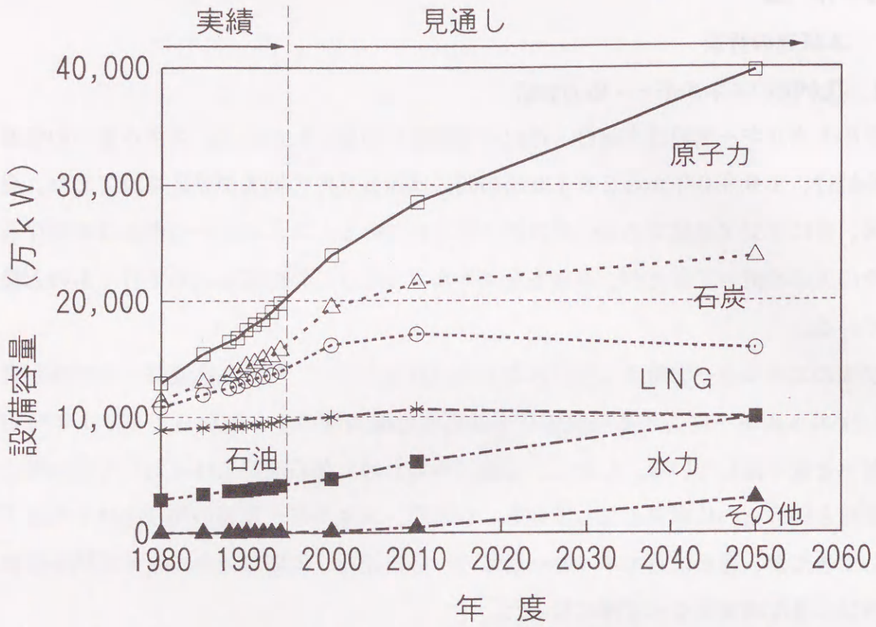


図１．１　我が国の電気事業における年度末電源構成の推移と見通し

スを排出せず、準国産エネルギーともいえる原子力発電の増大、石油火力の新設ができない制約の中での石油火力の減少、これに変わる天然ガス火力、石炭火力の増大の傾向が続くものと考えられている。

この様な状況の中、火力発電は、２０５０年頃には電源構成に占めるその設備容量が全体の３分の１程度となることが予測されている。今後、原子力が順調に開発され導入されたとしても、原子力のベースロード運用に対応するミドルロード運用電源として、系統運用上欠くことのできない発電方式と位置づけられる。このミドルロード運用は従来、特に石油火力が担ってきたが、今後は天然ガス火力がその役割を担うものと位置づけられている。天然ガス火力の電源容量は２１世紀前半の供給力確保の主力として増強された後、ほぼ飽和安定するものと考えられている。また、石炭火力は、代替エネルギーとしての開発、供給の安定性、コストの有利性から導入が促進され、火力発電の中核的存在となることが予想されている。

これらの電源の新設・導入に際しては、地球環境問題や化石燃料資源量の制約に配慮することは当然であり、そのためには原子力発電の順調な開発のみならず、現在我が国の炭

酸ガス発生量の１／３を占める火力発電設備のより一層の高効率化が強く求められている。

１．１．２　新型火力発電システム

２１世紀の新型火力電源は、電源容量の増大と老朽化火力のリプレースに対応しつつ、より高効率なシステムであることが求められている。新型火力発電システムの期待効率と実用化時期を図１．２に示した。

従来の汽力発電設備では蒸気温度、圧力の向上によって高効率化が図られ、現在超々臨界圧ボイラの運転が行われている。また、加圧流動床燃焼（ＰＦＢＣ）方式の開発も行われており、数１０万ｋＷの実証機も稼働を開始しているが、その効率向上には限界があり、４０％台半ばにとどまるものとも予測されている。これからの火力発電は天然ガスや石炭のガス化ガスを燃料とした複合発電が主力になるものと考えられる。

天然ガス複合発電（ＣＣ）は、ガスタービンと蒸気タービンを組み合わせた発電方式で、天然ガスをガスタービンで燃焼させた後に、排熱回収ボイラを用いて蒸気を発生し、蒸気タービンによる発電も行う方式である。ガスタービンの燃焼温度が高い場合ほど全体の発電効率は高くなり、現在１３７３Ｋ｛１１００℃｝級の大規模集中型プラントが、効率約

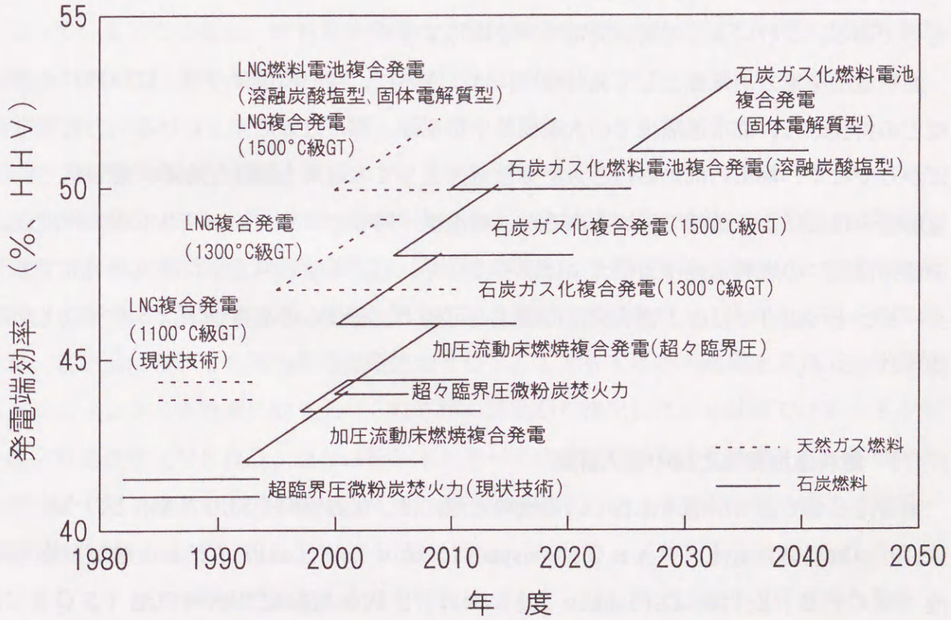


図１．２　新型火力の期待効率と実用化時期

４４％程度で運用されており、１５７３Ｋ｛１３００℃｝級ガスタービンを用いるアドバンスト型システム（ＡＣＣ）が計画効率４７％で建設中である。さらに高温の１７７３Ｋ｛１５００℃｝級ガスタービンを用いるプラントでは効率は５０％程度になるものと見られている。

石炭ガス化複合発電（ＩＧＣＣ）は、石炭をガス化・精製した後、ガスタービンで燃焼させ発電し、排熱回収して蒸気タービンによる複合発電を行う方式である。天然ガスによる複合発電に比較して、石炭のガス化技術やガス精製技術が必要となるほか、低カロリーな石炭ガス化ガスの燃焼技術が必要となるが、石炭を利用する高効率発電方式として、将来の電気事業への適用が期待されている。１５７３Ｋ｛１３００℃｝級ガスタービン技術の適用による発電端効率は４６～４８％程度が見込まれているが、１７７３Ｋ｛１５００℃｝ガスタービンへの展開により５０％近い効率が期待されている。

これらのガスタービンを中核とする技術に対して、燃料電池発電はその発電方式を全く異にするものである。燃料電池では、燃料の持つ化学エネルギーが直接電気エネルギーに変換される。その発電原理は、２種の電極（アノード（燃料極）とカソード（空気極））を電解質を介して接続し、双方の電極に反応物質（燃料と空気（酸化剤））を供給して、電気化学的反応によって、生成物（水）を得ると同時に、外部電気回路に電力を直接得るものである。これによって高い発電効率を期待できる。

燃料電池を電力用電源として見た場合には、さらに、高い環境保全性、広い燃料適合性などの特長から、都市遠隔地での大規模集中型電源、都市近郊湾岸における火力代替電源ばかりでなく、都市内部における大型分散電源としての適用も期待できる。燃料電池には電解質の種類により数種の型式があるが、高温型（約９００Ｋ｛約６００℃弱｝程度以上の動作温度）の燃料電池は天然ガスばかりでなく、石炭を原燃料とした発電が可能であり、タービンとの組合せによる複合発電の構成も可能で、それらの発電効率は５０％以上が期待されている。

1.1.3　燃料電池発電と国の導入計画

電力用として適用が期待されている燃料電池には、化石燃料を利用できるという観点から、リン酸型燃料電池（ＰＡＦＣ、Phosphoric Acid Fuel Cell）、溶融炭酸塩型燃料電池（ＭＣＦＣ、Molten Carbonate Fuel Cell）、固体電解質型燃料電池（ＳＯＦＣ、Solid Oxide Fuel Cell）がある。

ＰＡＦＣは、動作温度が約５００Ｋ｛約２００℃強｝であり、排熱の有効利用方法が、総合的なシステム効率の向上の鍵となる。都市近郊や内部に分散して設置される小規模のシステムに適するものと考えられる。

ＭＣＦＣは、高温動作型燃料電池であり、天然ガスばかりでなく、石炭ガス化ガスも利用でき、かつ約９７０Ｋ｛約７００℃｝の高温排ガスを用いた複合発電による、より高い発電効率が期待できる。本型式は大面積化、大容量化が比較的容易であり、燃料供給設備との組み合わせにより、より大規模でより高効率の発電専用システムに適するものと考えられる。

ＳＯＦＣは、さらに高温で動作し、石炭燃料も使え、約１３００Ｋ｛１０００℃｝近い排出ガスが利用できるが、電池本体がセラミックス製であるため、現在大型化のための研究が進められている段階にある。

電気事業審議会需給部会中間報告（平成６年６月）によれば、２０００年度における燃料電池の導入予測量は２０万ｋＷ（電気事業用４万ｋＷ、自家発電用１６万ｋＷ）であり、２０１０年度では２２０万ｋＷ（電気事業用１１５万ｋＷ、自家発電用１０５万ｋＷ）が見通されている。さらに、２０１０年度における導入予測量のうち１００万ｋＷ（電気事業用９５万ｋＷ、自家発電用５万ｋＷ）は、大規模発電システムにより適合するＭＣＦＣとなっている。この様に、燃料電池発電は、特にＭＣＦＣを主体として、将来の電気事業用電源の主要な位置を占めていくことが期待されている。

1.2　本研究の目的と構成

以上の様な状況の下、燃料電池発電の実用化は、我が国の電力供給の安定化、高効率化に貢献できる。特にＭＣＦＣは高効率、大容量の燃料電池発電方式として、その実現が最も期待されている型式である。従来、ＭＣＦＣの開発は米国を中心に研究が進められてきたが、我が国においても高効率電源の主力として、１９８１年から通商産業省工業技術院によるムーンライト計画に取り上げられてから開発が本格化した。本計画では新エネルギー総合開発機構（ＮＥＤＯ、現在は新エネルギー・産業技術総合開発機構）を推進母体として、まず第Ｉ期として、１ｋＷ級スタック（積層電池）による基本性能や構造の確認・検証が行われ、１０ｋＷ級スタックまでのスケールアップが行われた。それまではＭＣＦＣスタックの基本的な運転方式や特性はほとんど明らかではなく、将来的な発電システムの構成や特性についても明確ではなかった。さらに１９８８年からは第Ⅱ期として、

これまでに前例のない製作技術・運転技術・評価技術ばかりではなく、長期に及ぶ開発期間やさらには多額の国の資金も要する１０００ｋＷ級パイロットプラントの開発へと移行してきた。第Ⅱ期では、実用化に向けて総合的な開発を進めるため、開発メーカーを中心として溶融炭酸塩型燃料電池発電システム技術研究組合（ＭＣＦＣ研究組合）が設立され、電池の大型化、プラントの概念設計、新規材料の開発、将来的な石炭ガス利用のための対応技術の開発が行われてきた。さらに、それらの成果を受け、１９９３年には、１０００ｋＷ級パイロットプラントで実際のプラント性能を明らかとすることを目的に、電力会社全社がＭＣＦＣ研究組合に参入し、開発が加速され、現在ではニューサンシャイン計画（旧サンシャイン計画および旧ムーンライト計画）の主力として位置付けられている。この中で電池本体の開発に関しては、世界的にも最大規模である１００ｋＷ級スタックによる性能評価が計画されてきた。しかし、そのために必要となる、発電システムの構成を考慮した大型電池の運転技術や、その性能分析・評価技術については従来ほとんど検討がなされていなかった。

本研究は、ＭＣＦＣ発電システムの実用化に向けて、これまで十分検討されていなかったシステムとしての適用方式、構成、運転方式の検討を行い、さらに１００ｋＷ級スタックの前段階として１０ｋＷ級スタックを対象として、初めて実施した他機器との組み合わせによる実運転・試験を通して、発電システムとしての実運転への適用性について検討・評価することを目的に国の計画に並行して実施したものである。

第２章ではまず、ＭＣＦＣの発電原理と発電の基本構成単位であるセルの基本構造について示す。さらに、単セルの特性測定試験方法について示し、得られた基本特性について検討する。

第３章ではＭＣＦＣ発電システムの構成についてその基本的考え方と構成条件を示し、燃料電池サブシステムの重要性とその構成を示す。また、単セルによって得られた基本特性を考慮しつつ、システムの主要機器構成やその運転条件による発電効率への影響、ガスリサイクルシステムの有効性について検討・評価する。さらに、それらの検討結果にもとづく発電システム全体の構成と発電効率ならびに加圧運転の有効性を検討する。

第４章では、第３章までの検討をもとに、将来のＭＣＦＣ発電システムに不可欠と考えられる加圧ガスリサイクル運転について、発電出力を増大した数ｋＷ級のＭＣＦＣスタックを用いての実際の発電試験結果を、その定常特性を中心に示し、ガスリサイクル運転方式の有効性について検討・評価する。

第５章では、定常特性と並んで重要な非定常特性の検討として、加圧ガスリサイクル運転の非定常特性試験結果を示す。また、新たに開発した電池本体とガスリサイクル発電システムを対象とした非定常モデルによる解析結果を実試験結果と比較・検討する。これにより、非定常特性の解析・評価を行う。

第６章では以上の検討・評価結果についてまとめ、今後の展望を述べる。

第２章　溶融炭酸塩型燃料電池の基本特性

２．１　緒　言

ＭＣＦＣ発電システムの実現に向けて、最も基本となるのは電池本体の性能であり、その基本的な動作、運転上の特徴、要求事項、運転条件による特性の変化などを知ることは、大型電池の開発ばかりでなく、発電システムの構築、運転制御方法の検討・開発に不可欠である。本章ではＭＣＦＣの基本特性として、電池を構成する基本単位であるセルを対象として、その動作原理と構造、これまでに実施してきたセル運転試験の基本的方法、これまでに得られた基本的な発電特性について述べる。

２．２　動作原理とセル基本構造

2.2.1　動作原理

ＭＣＦＣは燃料ガス（H_2やＣＯを含むガス、例えば天然ガス改質ガス）と酸化剤ガス（O_2とCO_2を含むガス、例えば空気とCO_2の混合ガス）の供給を受けて発電する。その動作原理を図２．１に示す。ＭＣＦＣの基本構成要素はアノード（燃料極）とカソード（空気極）の２種類の電極とその間に位置する電解質である。

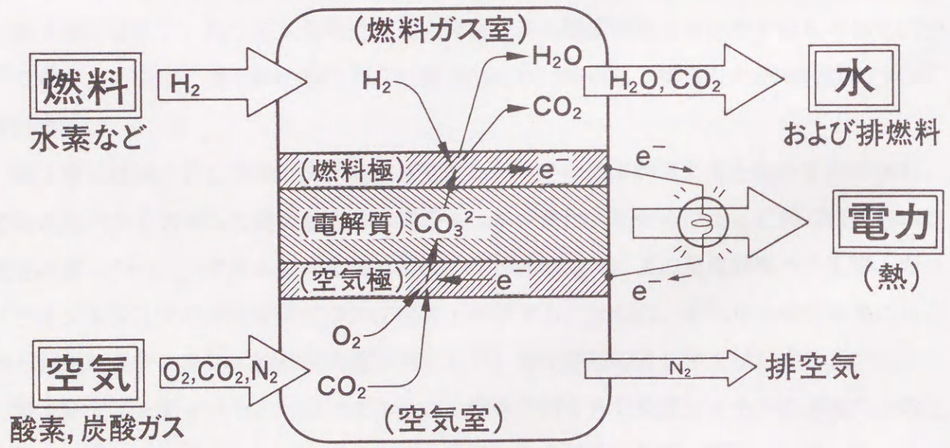


図２．１　ＭＣＦＣの動作原理

両電極ではそれぞれ燃料ガスと酸化剤ガスをもとに以下の反応がおこる[(1)-(3)]。

アノード反応　：　$H_2 + CO_3^{2-} = H_2O + CO_2 + 2e^-$　(2-1)

カソード反応　：　$CO_2 + 1/2\ O_2 + 2e^- = CO_3^{2-}$　(2-2)

全体反応　：　$H_2 + 1/2\ O_2 = H_2O$　(2-3)

電解質板は基本的に電子伝導性がなく、イオン導電性が大きい。従って、アノードとカソードの両電極に外部負荷が接続されると、アノード反応では供給された燃料であるH_2が電解質内部から供給されるCO_3^{2-}と反応してH_2OとCO_2と電子（e^-）を生じる。発生した電子は電解質板内部を経ずに、接続された外部回路（負荷）を経由してカソード側に戻り、カソード反応に寄与することになる。カソードでは外部から酸化剤ガスとして供給されるO_2とCO_2と外部回路から戻ってきたe^-が反応してCO_3^{2-}を生成する。イオン導電体である電解質板内部ではカソード側で生成したCO_3^{2-}がアノード側に流れて一連の反応が完結する。これらを全体の反応としてみれば、H_2がO_2と反応してH_2Oが生成され、その反応エネルギーが電気エネルギーとして外部に取り出されることになる。また、一連の反応からわかる様にＭＣＦＣでは反応に寄与する電解質中のイオンがCO_3^{2-}であり、供給する酸化剤ガス中にはCO_2を含まねばならないことが大きな特徴である。

アノードではさらに次の反応が起こる。

シフト反応　：　$CO + H_2O = H_2 + CO_2$　(2-4)

本反応では、アノード反応によってH_2が消費されるのにともない反応が右方向に進行し、ＣＯが燃料として消費されることになる。従って、この反応によって、ＭＣＦＣでは石炭ガス化ガスの様なＣＯを主成分とするガスも、有効な燃料として利用できる。なお、ＣＯが直接反応することも報告されており、筆者らも純粋なＣＯによるＭＣＦＣの動作を確認しているが、その反応速度はH_2に比較して非常に遅いと考えられている[(4)(5)]。

また、温度や圧力の条件によってはアノード側で以下の反応も進行する[(1)]。

メタネーション反応：　$3H_2 + CO = CH_4 + H_2O$　(2-5)

ブドゥアール反応　：　$2CO = C + CO_2$　(2-6)

メタネーション反応は、発電反応に有効な燃料であるH_2を消耗し、電池特性を低下させる。また、ブドゥアール反応は、固体炭素（Ｃ）の析出[(6)(7)]によるＣＯ燃料の消耗と、ガス通路の閉塞を引き起こし、電池機能を損なわせる。この２つの反応はなるべく進行しない様にすることが望ましく、そのために燃料ガスに水蒸気（H_2O）を添加することが一般的に行われている。H_2Oの添加によってメタネーション反応は右方向に進行しにく

くなる。また、H_2Oはシフト反応を右方向に進行させ、COの消費を促し、結果的にブドゥアール反応を左方向に進行させ、Cの析出を抑制することになる。

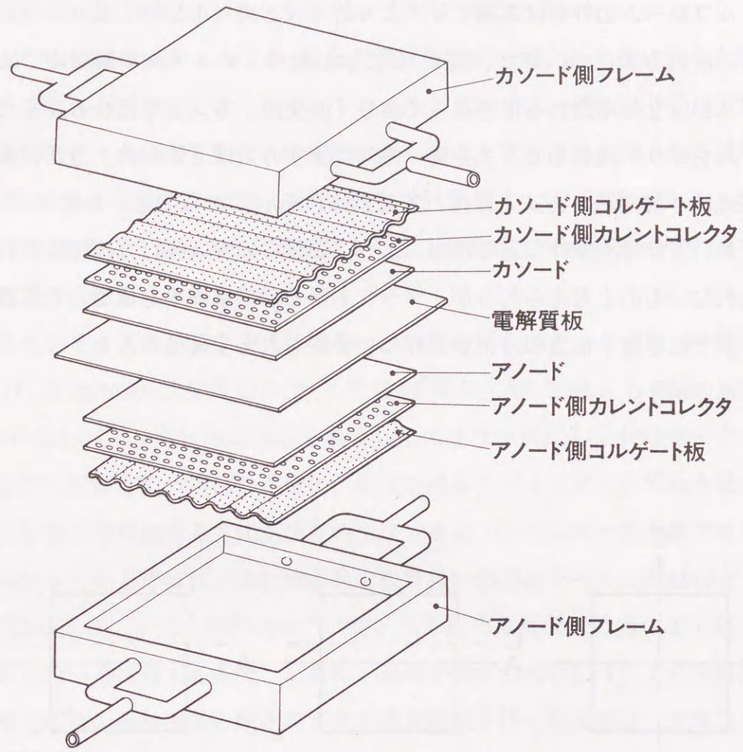
MCFCに供給される燃料（H_2、CO）は発電システムを構成する場合、石炭ガス化装置や天然ガスの改質器から供給されることが想定できる。天然ガスを燃料とした場合、その主成分であるCH_4は、水蒸気改質によってMCFCで利用できるH_2やCOとなる。本反応は改質器改質管内のNi系触媒により熱を外部（燃焼器部）から受け取り、(2-5)式が左方向に進行する反応である。これに対してアノード側ガス室に改質触媒を充填し、改質反応を積極的に行わせる目的のMCFCの型式があり、「内部改質型」と呼ばれる[8][9]。この方法は、外置きの改質器を必要とせず、天然ガス（主成分はCH_4）にH_2O（水蒸気）が混合されたガスがMCFCアノードに直接供給される方式である。本方式は改質に必要な熱を電池から発生する熱でまかない、より高効率な発電システムをねらったものである。これに対して前述した改質器を用いる方式のMCFCは「外部改質型」と呼ばれる。「内部改質型」MCFCの基本構成部材は、アノード側ガス室内の改質触媒以外は、「外部改質型」と基本的に同一である。しかし、「内部改質型」は改質反応部分を内包している分だけ「外部改質型」に比較して技術的に難易度が高いと考えられ、「外部改質型」の基本技術に立脚するものとして、本研究では取り扱わなかった。

2.2.2 単セルの基本構造

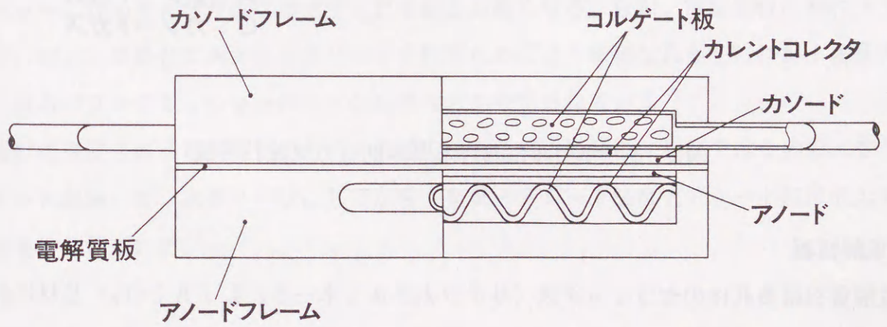
(1) 構　成

燃料電池の基本発電単位は上記発電原理に基づいた最低限の構成要素からなる「単セル」と呼ばれる単位からなる。MCFCの単セル構成は、アノード、カソード、電解質の3種類の構成要素を、板状に成形し、2種の電極板が電解質板をはさむ構造としている。両電極の外側にはそれぞれ燃料ガスと酸化剤ガスの流れる通路を設けている。

図2.2は単セル（単電池）の構成を示している[10]。単セルの大きさは、その電極面積（幾何学的な投影面積）でおよそ10～数100cm^2まで幅広い[11]-[13]が、10cm^2程度の単セル（ラボスケール単セル）は円形のものが多く、構成材料の初期段階での短期的な適正評価、材料スクリーニングに用いることが多い。これよりやや大きめの100cm^2程度の単セル（ベンチスケール単セル）は長期的な材料の適正評価などを目的として用いる場合が多い。このクラスの単セルには、通常正方形のものを用いることが多く、図2.2はその例であり、電極形状は10×10cm（電極面積100cm^2）程



（a）　全体構成



（b）　断面図

図2.2　MCFC単セルの構造

度、セルフレームの外形は電極サイズより若干大きめ（１２×１２ｃｍ程度）となる。

ガスの流れ方式については、図２．２に示したベンチスケール単セルでは燃料ガスと酸化剤ガスが直交して流れる形を取っており「直交流」方式と呼ばれる。また、一方のセルフレームを９０°回転してガスを同一方向に流す方式は「並行流」方式、また、逆方向に流す方式は「対向流」方式と呼ばれて区別される。これらの違いを図２．３に示した。単セルにおいては等温条件などの理由により、これらのガス流れ方式による性能の差はほとんど現れないものと考えられるが、プラント用として単セルを積層して大容量化した「スタック」では温度や電流の分布が存在し、特性も大きく異なる。スタックの構造については第４章で示す。

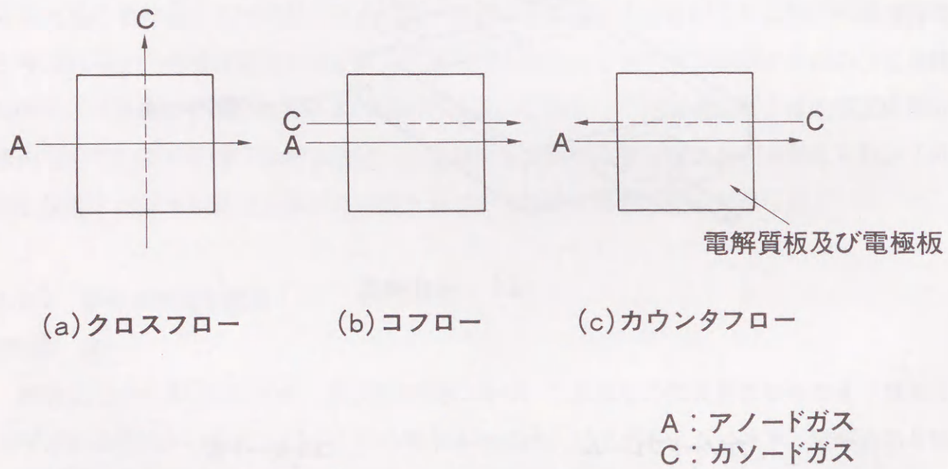


図２．３　単セルにおける基本的なガス流れ方式

(2) 電解質板

電解質板は多孔体のセラミックス（リチウムアルミネート、$LiAlO_2$）基材に炭酸塩電解質を含浸したもので、通常の炭酸塩組成（Li_2CO_3とK_2CO_3が６２：３８モル比で混合された共晶組成）を用いた場合、その融点は約７６３Ｋ｛約４９０℃｝[14]であり、電池動作温度約８７０～９７０Ｋ｛６００～７００℃｝では、電解質は液体として

$LiAlO_2$基材中のごく微細な気孔（ポア）中に保持されている。

この様な電解質板は従来は$LiAlO_2$粉末と電解質粉末を混合して型に入れた後に高温高圧で成形するホットプレス法[15]、ホットロールミル法[16]、抄紙法[17]などによって作成していたが、セル面積の大型化への対応が難しいことと、厚みを薄くして電解液による内部抵抗を減少させることによる高性能化[18]が難しいことなどから、現在は$LiAlO_2$基材と電解質をあらかじめ別個にシート上に作成してから重ね合わせて昇温し、基材中に含浸させる方式が採られている。

基材は通常テープキャスティング法[19]で１ｍｍ以下の厚みにシート成形して使用される。０．２～０．３ｍｍのごく薄いシートを数層重ねて使う場合もある。成形は$LiAlO_2$の粉末をバインダーや発泡剤を混合したスラリー状にしてからドクターブレード法[20]などで一定厚で引きのばした後に、温度を高めてバインダーを揮散させて、電解質液が入り込むポアを形成する方式が現在の主流である。バインダーを揮散させる前のシートはグリーンシートと呼ばれ、比較的柔軟で取り扱いが容易である。原材料としての$LiAlO_2$にはα、β、γの３相がある[21]が、成形後の電解質保持力などの観点からγ相のもののみを用いる場合もある[22]。また、基材が割れた場合にはクラック部に電解質を保持できなくなり、燃料ガスと酸化剤ガスの直接燃焼を伴う交叉混合（クロスリーク）が起こり、安全上も問題があるため、割れに対する耐性を増すために、粒径の異なるものや繊維状などの形状の異なるものなどが混合される場合もある[23]。基材の平均気孔径は約０．１μｍ程度である[2][3]。これは、燃料ガスと酸化剤ガスの圧力差が大きい場合にも、安定して電解質液を保持するためであり、孔径が大きいと吹き抜け圧力（バブルプレッシャー）が小さくなり、クロスリークを起こし易くなる。なお、電解質板に割れ（クラック）が入った場合でも、クロスリークを防ぐためにより微細な孔径を持つＮｉ多孔体板から成るバブルプレッシャーバリアの配置なども考案されている[24]。

基材に含浸される電解質そのものの作成方法も基材と同様に、現在ではその粉末をバインダーと混練して、スラリー状にしてからドクターブレード法などでシート状に成形する方法も使われている。

(3) 電極板

電解質板に接する２枚の電極板は、厚みが約０．５～１ｍｍ程度で電解質板よりやや大きな数μｍ程度の平均気孔径を有する多孔体である[2][3]。

アノードはＮｉを主体としているが、電極面に垂直にかかる締め付け圧力による電極厚みの減少（クリープ）や高温雰囲気での焼結による微細構造の変化を避けるため、Ｎｉ－ＣｒやＮｉ－Ａｌの合金を用いたり[22][25]、Ｎｉ電極に金属酸化物を分散させたりしている。その多孔質構造には孔径分布があり、大孔径の気孔（マクロポア）と小孔径の気孔（ミクロポア）が併存し、マクロポアは主に反応ガスの通路となり、ミクロポアでは孔内に若干の電解液が含有され、反応ガスとの電気化学的な反応場を供している[26]。作成方法としてはドクターブレード法などが用いられており、シート状に成形後、所定のガス雰囲気で高温で焼成した後に電池内に組み込む。この場合、ＡｌはＮｉ電極作製後に高温で拡散処理して添加する場合もある[27]。また、アノード電極にリブを設け、より多くの電解質を保持して、腐食や蒸発による電解質の消耗によるセル電圧低下[2][3][28]への影響を小さくする試みもなされている。

カソードはＮｉの酸化物であるＮｉＯを主体としているが、ＮｉＯは基本的に絶縁物でありその導電率が低いため、導電性を確保するため、Ｌｉをドープして用いられる[29]。Ｌｉのドープ方法としては、初期にＮｉの多孔体をセルとして組み込んだ後に昇温し、酸化雰囲気の中でＮｉＯに酸化すると共に電解質（通常Li_2CO_3とK_2CO_3の６２：３８モル比の混合共晶組成）中のLi_2CO_3からＬｉをドープする、ｉｎ－ｓｉｔｕ方式を採ることが多い。これらの電極には芯材としてＮｉなどの金網を入れる場合もある。カソードの多孔質電極もアノードと同様であり、作成方法にもドクターブレード法を用いるのが一般的である。

電解質は電解質板の全空孔体積よりも若干多い量が初期に仕込まれ、高温での動作時には、気孔径の最も小さな電解質板の空孔全体に満たされる他、アノード、カソード両電極のミクロポアの一部も満たされる。これらは液体がその表面張力によって最も孔径の小さな気孔から満たされていく性質を利用したものである。電極内での電解質含有率はその全空孔体積に対する比率で表され２０～５０％程度に調整されている。

供給される燃料ガスと酸化剤ガスはそれぞれアノードとカソード内部のマクロポアまで流通することができるが、その間に挟まれている電解質板ではその内部にほぼ１００％含浸された電解質液によって分離され、直接的な混合・反応（燃焼反応）が起こらない構造になっている。これに対して、各ガスの外部へのシールは、ガスフローチャンネルを有するセルフレームがその周辺部で電解質板に直接面接触し、電解質板に含まれる電解液が接触面を満たすウェットシールの手法が採られている[15]。

(4) その他の金属部材

単セルの場合には通常さらに、両電極が露出するガスフローチャンネル内それぞれに、電極面に接してカレントコレクタ板を配置し、さらにカレントコレクタ板とそれに対向するセルフレームのガスフローチャンネル側の内面に接してコルゲート板（波板）を配置している。

カレントコレクタはその名の通り電極反応に伴って流れる電流を集電するためのもので、電極板内部の全面にわたる反応によって生じた電子を金属板を用いて面方向にも自由に流れる様にするとともに、電極板を全面にわたって押さえて電解質板との密着性を保たせる働きをしている。カレントコレクタの材質には、通常耐食性と反応ガスの流通性を考慮して、アノード側はＮｉなど、カソード側はＳＵＳ３１６やＳＵＳ３１０ステンレス鋼による厚さ０．５ｍｍ程度の穴あき板などを用いている。

コルゲート板はセルフレーム内にガスフローチャンネルとしてのガス通路を確保するとともに、カレントコレクタ板とセルフレーム間に幾重にもわたる電気的導通回路を形成し、かつセルフレームを通してカレントコレクタへの締め付け圧力を伝達する役目を担っている。従来はセルフレームの機械加工により、ガスフローチャンネル部に溝や突起を機械加工で残して、これらの役割を担わせていたが[11][13]、近年では軽量化を目指した大型電池の部材に合わせるためにコルゲート板を使う場合が多くなっている。コルゲート板の材質にはアノード側にＮｉやインコネル６００など、カソード側にステンレス鋼などを通常用いている。その厚みはカレントコレクタ板よりも薄く、穴あき板を加工して用いることもある。

ガスの流通チャンネルを供する燃料側と酸化剤側のセルフレームには通常、電極、カレントコレクタとコルゲート板を挿入するスペースを機械加工で設けたものを用いている。その材質は多くの場合ＳＵＳ３１６ステンレス鋼である。ただし、長時間の試験などを目的とする場合には、アノード側ガスフローチャンネル内部をＮｉコーティング処理したり、同じくアノード側のウェットシール部分からフレーム外部にかけてアルミナの溶射、絶縁処理をして、外気中のO_2と反応する局部セルが生成される[30]のを防止したりしている。

電極反応で発生する電流はカレントコレクタ、コルゲート板、セルフレームを介してセルフレームに接続された外部回路に流れることになるが、単セルの場合にはセルフレームに専用の電流端子を設ける場合もあるが、フレームに接続されたステンレス製のガスの供給パイプを介して負荷を接続する場合も多い。

2．3　単セル基本特性

2.3.1　特性測定方法

(1) 特性評価指標

燃料電池の電気化学的効率ε_Eは、以下で表すことができる[(1)(2)(3)]。

$$\varepsilon_E = \varepsilon_T \cdot \varepsilon_V \cdot \varepsilon_I = \frac{\Delta G_r}{\Delta H_c} \cdot \frac{V}{E} \cdot \frac{i}{i_F} \qquad (2\text{-}7)$$

ここで　ε_T　：電池の熱力学的理論効率（最大効率、$=\Delta G_r/\Delta H_c$）

ε_V　：電圧効率（$=V/E \leqq 1$）

ε_I　：電流効率（$=i/i_F \leqq 1$）

ΔG_r　：反応にともなうギブスの自由エネルギー変化

（動作条件における最終関与燃料であるH_2の酸化反応による値、$=-nFE$、nは反応種1モルに関与する電子数(MCFCでは2)）

ΔH_c　：反応にともなうエンタルピー変化

（298K基準での供給燃料の低位発熱量(LHV)に対応）

V　：セル端子電圧

E　：理論開路電圧

i　：外部回路に取り出した電流

i_F　：全反応電流

本式において、ΔG_r、ΔH_c、Eは供給する反応ガス組成や温度などの動作条件によって決まる量であるが、それらの変化はあまり大きくない。また、i_Fは運転する条件によって決まる量であり、iは通常ほぼi_Fに等しい。従って、電池効率に影響を及ぼす燃料電池自体の性能を表す量はセル端子電圧Vのみであるといえる。

MCFCセルの理論開路電圧Eは、次のネルンストの式で表される[(1)(2)(3)]。

$$E = E_0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{P_{H_2a} \cdot P_{CO_2c} \cdot P_{O_2c}^{0.5}}{P_{H_2Oa} \cdot P_{CO_2a}} \qquad (2\text{-}8)$$

ここで　E_0　：燃料電池の標準起電力

R　：気体定数

T　：動作温度

F　：ファラデー定数

Pi　：ガス種iの分圧（添字aはアノード側、cはカソード側を示す）

この値は、負荷電流値がゼロの場合のセル電圧（開路電圧、OCV、Open Circuit Voltage）に相当する。

これに対して、実際に発電を行っている負荷状態でのセル端子電圧Vは一般に以下の式で表すことができる。

$$V = E - \Delta E_{Ne} - (\eta_a + |\eta_c|) - \eta_{iR} \qquad (2\text{-}9)$$

ここで　V　：セル端子電圧

η_a　：アノード反応過電圧

η_c　：カソード反応過電圧

η_{iR}　：抵抗過電圧

ΔE_{Ne}：ネルンストロス

過電圧は反応を進行させるために要する電圧損失に対応し、ネルンストロスは発電反応における供給ガスの消費、新たなガスの生成に伴う組成変化によって生じる電圧低下を意味する。過電圧による電圧低下は、理論的に得ることができる最大エネルギー（ΔG_r）の内、損失エネルギーに対応し、最終的には電気エネルギーとして取り出せずに電池内部で熱エネルギーとして発生し、電池を発熱させることとなる。

これら(2-8)式と(2-9)式を比較してわかる様に、電池反応に伴う各種過電圧やネルンストロスがなければVはEに一致し電池は理論上の最大効率を得ることができるが、実際にはVはEよりも小さく、VがEに近いほど、すなわち各種過電圧が小さいほど、効率の高い電池と言うことができる。

以上の様に、セル電圧は電池性能を表す代表的な指標であり、電池自体の発電効率にも直接的に反映される量といえ、電池試験では各種運転条件下におけるセル電圧の測定が重要となる。

(2) 運転方式と試験装置

単セル試験に使用した試験装置の外観と、その構成の概要をそれぞれ図2．4、2．5に示した。

MCFCは約870～970Kの高温で動作するため、その特性測定は単セルを加温して行う。発電試験では燃料ガスと酸化剤ガスを供給し、セルに外部負荷（抵抗負荷）を接続する必要がある。さらに、性能としてのセル端子電圧が測定できなければならない。MCFCの特性測定装置はこれらの基本的な機能を備えていなければならない。

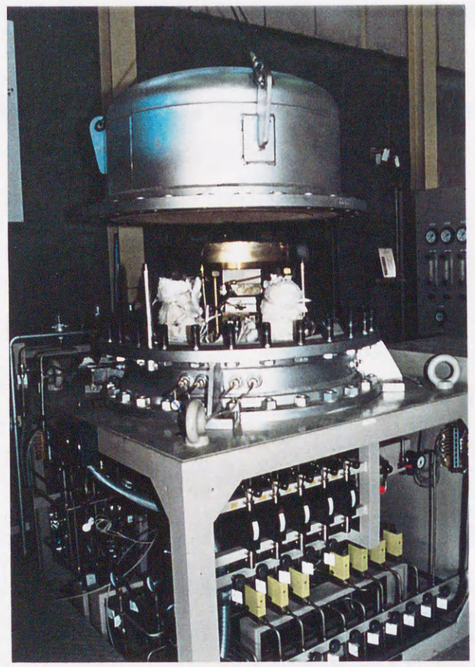


図２．４　単セル用加圧試験装置の外観

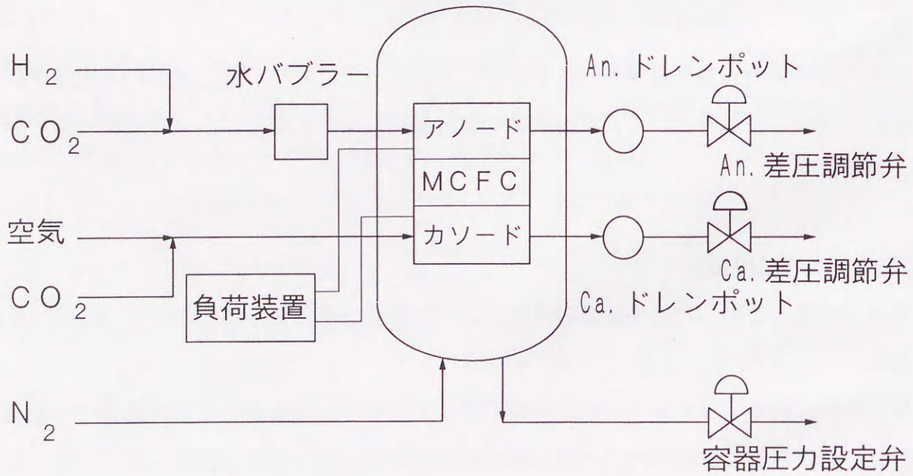


図２．５　単セル用加圧試験装置の構成

(a) 加温方式

これまでに実施した特性試験では、実際のセルの加温は、主としてセルフレームの上下に配した電気ヒータ板によって行った。上下２枚のヒータ板はそれぞれ独自の温度制御系を持つものとし、これらに挟まれたセルフレームの温度が所定の温度になる様にヒータ板の設定温度を調節した。セルの加温はこの他にセル全体を恒温槽に収納して行う方法などもある。

(b) 燃料ガス供給方式

加温されたセルへの燃料ガスと酸化剤ガスの供給はそれぞれ何種類かのガスを混合して供給する方式とした。試験に用いた主なガス組成を表２．１に示す。

表２．１　ＭＣＦＣの試験に適用した主なガス組成

	H_2	CO_2	H_2O	N_2	備　　考
燃料ガス	７２	１８	１０		天然ガス改質ガスに対応。加湿量の違い。呼称STD
	６６	１７	１７		
	２２	１８	１０	５０	空気吹き石炭ガス化ガス対応
	O_2	CO_2	N_2		備　　考
酸化剤ガス	１５	３０	５５		空気/CO_2を混合。呼称STD
	３３	６７			理論反応比。呼称noble

（単位：mol%）

燃料ガスにはＭＣＦＣ発電システムに用いられることが想定されている燃料の一つである天然ガスを念頭に置き、天然ガスの水蒸気改質ガスの模擬ガスを主に用いた（表２．１中のＳＴＤガス）。その組成は、H_2とCO_2を８：２モル比に混合したガスに適量のH_2Oを混合したものである。H_2Oの供給はバブラーを用いる加湿方式とした。この組成は、以下に述べる様に、天然ガスの主成分であるCH_4を水蒸気改質したガス組成に対応する。

CH_4の水蒸気改質では、供給されたCH_4とH_2Oの混合ガスは、(2-5)式の逆の反応によって、H_2を主成分としたガスに改質されるが、この際CH_4とH_2Oを１：２のモル比（炭素／水蒸気比（Ｓ／Ｃ）が２の場合に相当）で混合してCH_4がゼロになるまで改質

反応を進行させれば、

$$CH_4 + 2H_2O = 4H_2 + CO_2 \qquad (2\text{-}10)$$

から、生成したガスの組成はH_2とCO_2が８：２のモル比になる。

ところで改質管内部では(2-4)式によるシフト反応も同時に進行しており、ＭＣＦＣに燃料ガスとして供給されるガス組成は改質管出口温度（約１０００～１０５０Ｋ）でのシフト反応の平衡組成になっている。一方、ＭＣＦＣのアノードではシフト反応は内部で常に平衡状態にあるものと考えることができるので、供給された改質ガスはＭＣＦＣで電池温度（約９００Ｋ）でのシフト反応の平衡組成に変化しているものと考えることができる。従って、電池内部でのガス組成は、常にシフト反応によってH_2、CO_2、H_2O、ＣＯの組成の再配分がおこなわれていると考えることができる。すなわち、ＭＣＦＣの動作温度を一定とすれば、CH_4とH_2Oが１：２のモル比で完全に改質されたガスがＭＣＦＣのアノードに供給された後に内部でのシフト反応の平衡によって得られるガス組成は、H_2とCO_2の８：２モル比の混合ガスがＭＣＦＣのアノードに供給されて内部でのシフト反応の平衡によって得られるガス組成と、同一であると見なすことができる。

この場合留意する必要があるのは、アノード入口部分での固体炭素の析出であり、これを避けるために実際の試験ではH_2とCO_2の８：２モル比の混合ガスに適量の加湿を行っている。必要な加湿量は運転条件によって異なるが、常圧下、９２３Ｋで試験する場合には通常１０～１０数％程度の加湿を行った。加湿量の増加は水蒸気改質反応におけるＳ／Ｃ（炭素／水蒸気比）の増加に対応し、加湿量が１７％（全モル量の１／６）の場合はＳ／Ｃ＝３に相当する。これは天然ガスの水蒸気改質が通常Ｓ／Ｃが３以上で行われていることからみて、電池試験に天然ガス改質ガスとして適用するのに妥当な組成であると考えられる。実際の加湿はH_2とCO_2の混合ガスをバブラーを通すことによって行い、加湿量の調整は、バブラーの水温を調整し、水温に対応してその飽和蒸気圧分がドライガスに混合される様に、バブラーの保温やバブラー以降の配管のリボンヒーターによる加熱を行った。常圧で加湿量１０～１０数％とするためには、バブラーの水温は約３２０～３３０Ｋ｛約５０～６０℃｝程度となる。この様なH_2とCO_2の混合比が８：２のモル比の模擬ガスは国の開発計画におけるＭＣＦＣの標準試験条件として天然ガス改質ガス相当として採用されているものである。

(c) 酸化剤ガス供給方式

酸化剤側にはO_2とCO_2を含んだ混合ガスを供給した。通常は空気とCO_2を７：３の

モル比で混合して用いた。このガス組成はカソード側の反応に必要なO_2とCO_2を含み、かつ将来の発電システムでO_2の供給源となる外部からの空気をもとに構成したもので、O_2とCO_2の濃度は約１５％と３０％であり、ＭＣＦＣにおけるO_2とCO_2の理論的反応比である１：２のモル比になっており、電池が安定して動作できるガス組成である。本ガス組成は実際の発電システムで用いられると考えられるガス組成とは異なるものであり、試験条件の基準化のための便宜的なガス組成である。これは、実際の発電システムにおける酸化剤側のガス組成が、システムの構成や運転条件によって大きく異なり、燃料側の様に明確に想定できないことにも起因している。

(d) 外部負荷回路

加温したセルに燃料ガスと酸化剤ガスを供給することによって、金属製のセルフレームにはアノード側フレームとカソード側フレーム間に直流電圧が発生する。両セルフレームに抵抗負荷を接続すれば直流電流が流れ、発電を行うことができる。セルを含めた測定用電気回路を図２．６に示した。実際の負荷には半導体回路によって実質的な抵抗値を変化させ、電池の端子電圧や外部回路の抵抗値の変化にかかわらず負荷電流値を所定の一定値に制御できる電子負荷装置を用いた。負荷接続のための電流端子はフレームに直接設置す

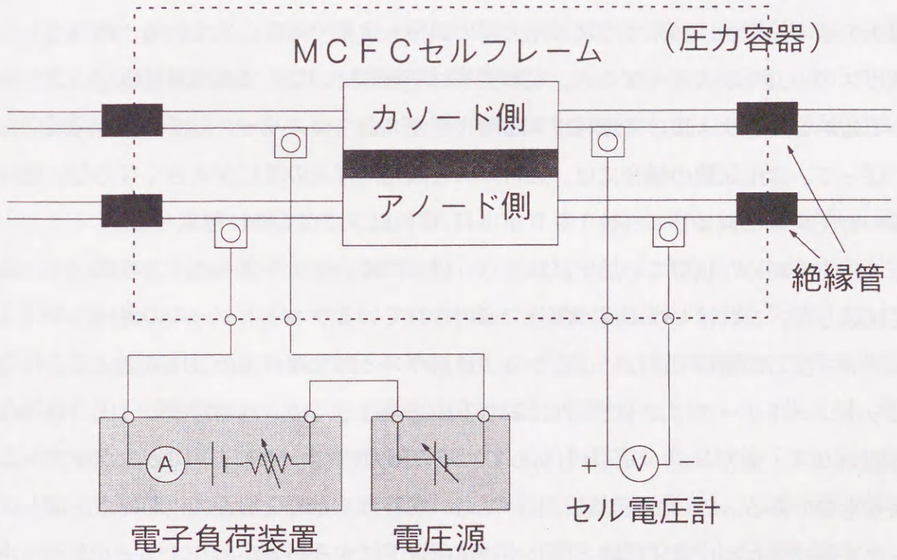


図２．６　ＭＣＦＣ特性測定のための電気回路の概要

る場合の他、セルフレームに接続されているガスの供給・排出配管を利用する場合もある。この場合には配管の電気抵抗がより大きいため、配管からの電流線の分岐部分はできるだけセルフレームに近い場所とする必要があるが、それが不可能なフレーム構造などの場合には、電池負荷装置にさらに直列に電圧源を接続して配管や配線の抵抗による電圧低下を補償する様にした。

(e) 電圧測定方式

所定の電流値におけるセル端子電圧の測定は、図２．６に示す様に、直流電圧計を接続して行ったが、この場合には負荷電流による電流回路での電圧降下を避けるため、電圧測定線は負荷電流線とは完全に分離してセルフレームから取り出す様にした。この場合、ガスの供給・排出配管を利用することもできるが、電流回路にガス管を利用している場合には、それと異なる側の配管（電流回路にガス供給側を利用している場合には排出側）を利用して測定した。この場合には電流による電圧降下を考慮する必要はなく、セルフレームから離れた配管末端に電圧計を接続しても問題はない。なお、セルフレームに接続されているガス配管にはセル電圧がそのまま印加されるため、ガス配管を通じての周囲への電流リークなどを避けるため、供給側・排出側ともに配管途中に絶縁管（セラミックス配管など）を挿入した。

(f) 差圧調整方式

以上の基本的機能に加えてガスの圧力差の調整も重要である。すなわち、燃料ガスと酸化剤ガスの圧力差が大きくなると、電解質基材が割れていなくても電解質板中に含浸されている電解質液を吹き抜けて燃料ガスと酸化剤ガスがクロスリークしてしまう問題が生じる。従って、常圧試験の場合には、燃料ガスと酸化剤ガスの差圧が大きくならない様に、セルの背圧が常に数ｋＰａ｛数１００ｍｍH_2O｝以下になる様に留意した。

ガス圧力を高めた状態での加圧試験を行う場合には、セルをさらに圧力容器の中に収納して試験した。これはセルの周囲部分で適用されているウエットシールの耐圧性が同じく数ｋＰａ程度しか期待できないことから、燃料ガスと酸化剤ガスの加圧によってこれらがウェットシールリークによって外部に漏れるのを避けるため、外部雰囲気（圧力容器内部の雰囲気ガス、通常N_2）の圧力も高めて、その圧力差も一定値以下にしようとすることによるものである。この加圧試験においても、燃料ガスと酸化剤ガス相互の差圧はクロスリークを避けるために常圧試験と同じく一定値以下にする必要があり、ウェットシールリークも同時に避けることができる様に、試験装置では、圧力容器内雰囲気ガスの圧力を一

時的に設定、制御して、それに追従する形で、燃料ガスと酸化剤ガスの圧力を差圧が設定値になる様に制御する方式を採った[31]。

(g) その他の運転方式

その他の運転方式としては、セルフレーム内に必要な部材を組み込んだ電池は内部での部材間の接触抵抗を低減するため、部材面に垂直な方向に所定の締め付け圧力（通常０．１～０．２ＭＰａ程度）を加えられる装置構成とし、実際にはエアシリンダーで締め付けられる様にしている。

なお、小規模の単セルでは不必要であるが、大型の電池（スタック）では発電に伴って発電量に対応する電池からの発熱が生じるため、電池温度を一定に保つための温度制御、電池冷却を行っている。

(3) 起動と電池機能評価

(a) 起動

単セル性能試験にあたっては、それに先立ち電池の起動作業を行う必要がある。

装置へのセルの組み込み、起動操作は以下の手順で行った。まず、セルフレーム内に、電池動作に必要な電解質板、電極、その他の部材を積層した電池は上下に加温用のヒータ板を配置してさらに締め付け用の上下端板間に組み込まれる様にした。その後エアシリンダーによって電池を所定圧に締め付け、ガスの供給・排出配管の接続、不活性ガスの送入、電流端子・電圧端子の接続、温度計測用熱電対のセルフレームなどへの設置をおこない、各回路の周囲との絶縁性をチェックした後、セルまわりを断熱材でおおって、圧力容器上蓋をかぶせた。

セル上下のヒータ板はプログラム制御によって徐々に昇温した。昇温率は通常１／１００degree／sec｛１℃／分｝程度以下とした。前述したようにセル構成部材にはバインダーを含んだもの（グリーンシート）があり、必要な場合には昇温の過程でこれを飛散させる必要がある。通常は、アノード側・カソード側ともに初期段階で空気を供給し、５００～６００Ｋ程度でセル温度を一定時間保持して、電解質マトリックス板内部、電解質テープ内部などのバインダーを燃焼飛散させた。その後昇温を継続し、バインダーが完全に飛散してから、供給していた空気をN_2などの不活性ガスに変更し、電解質を溶融させて（融点約８６５Ｋ）、マトリックス内部に含浸させた。さらに昇温を継続しつつ、ガス組成をアノード側をH_2を含んだ還元性ガス、カソード側を空気（O_2）を含んだ酸化性

ガス組成に変更した。この際、ｉｎ－ｓｉｔｕ酸化型カソードの場合にはO_2の供給と同時にＮｉの酸化やＬｉのドープが進行する。

以上の作業を経て、セルは所定の試験温度（通常は９２３Ｋ）まで昇温される。特性試験に先立ち、通常はさらに常圧でのセル基本機能のチェックを行った。これは昇温して発電可能な状態となったセルが、特性試験を行うのに十分な基本的機能を有するか、すなわち、ガスリークがないか、漏洩電流はないか、その他の異常はないかをチェックするものである。

(b) 機能評価

昇温を終了したセルはまず、昇温中の各種作業に影響されず、外部との絶縁性能が確保されていることを確認するため、アノードフレーム側・カソードフレーム側が容器系統、外部配管系統に対して絶縁されていることを抵抗計などでチェックした。

次に無負荷状態でのセル端子電圧をチェックした。電解質が溶融状態にあり、アノードとカソードに燃料ガスと酸化剤ガスがそれぞれ供給されているセルは、無負荷状態（開路状態）において、すでに述べた様に(2-8)式で表される理論的な値を示す。この式からわかる様に、無負荷時の電池電圧（開路電圧、ＯＣＶ）は供給されるガス組成と温度によってのみ決定されることがわかる。セル内部のガス組成が供給しているガス組成と異なる場合、開路電圧は、理論値と異なる値を示す。従って、開路電圧は電池内部のガスリークを判定する有力な指標となる。

実測したセル端子電圧が理論値に等しい場合には当該セルは特性試験に十分供する事ができると判断でき、直ちに試験に入った。実測値が理論値からずれた場合には、ガス組成が変化していたり、漏洩電流の存在によってすでに発電反応が進行していたりするものと考えられるが、その原因は種々想定でき、状況に応じて試験への適用性を判断していくことになる。その有力な判断材料となるのは、セルから排出されたガスの組成分析値である。セルの内部にガスリークが存在する場合、排出されるガス組成や流量は、そのリーク量と、同時に起こる燃焼反応量に応じた値に変化する。また、漏洩電流などによる発電反応によっても反応量に応じてガス組成が変化する。従って排出ガス組成から電池内部で起きている各種反応の形態や量をある程度推定することが可能である。また、補完的な状態診断法として供給ガス組成を変更したり、燃料ガスと酸化剤ガス間の差圧（加圧状態にある場合にはさらに容器との差圧）を許容範囲を超えない程度に意識的に設定して、排出ガス分析を行い、推定内容をより確実なものとした[32]。

以上の初期機能チェックの後、発電試験に入る。通常は初期段階として供給ガスの組成と流量を一定として負荷電流値を増大していく方法を採った。これによって得られた特性は次節に述べる基本特性の一つである電流－電圧特性となるが、場合によっては発電にともなうセル端子電圧が極端に低い場合がある。その様な場合には、ガスリークではなく、電池内での反応に伴う過電圧が大きくなっているものと考えられ、アノード・カソードそれぞれの反応過電圧のチェックや抵抗過電圧に対応する内部抵抗の測定などを行った。

反応過電圧の測定は電解質と電極との電位差の測定によって行うことができるが、その場合には電解質に接する電圧端子を一定のガス組成雰囲気とした参照電極（ＭＣＦＣでは参照電極のガス組成としてO_2とCO_2との比率を１：２の比率とした通称ｎｏｂｌｅガス組成を用いる）をセル内部に設置しておく必要があり、特殊な場合を除いて参照電極は付属させないのが一般的である。従って、通常は燃料ガスや酸化剤ガスを一方の状態を一定として他方を変化させた場合の電圧の変化（通称電圧ゲイン）を測定し、正常に動作するセルでの値と比較して異常の有無をチェックした。アノード側またはカソード側のゲインの値に異常があれば、アノード側またはカソード側で電解質のフラッディング（過充填）などの不具合が起きていることが想定される。

また、内部抵抗過電圧の測定はミリオームメータを用いて交流四端子法によるセル内部抵抗を測定した。これは一定交流周波数（１ｋＨｚ）のもとで、セルからの電流端子に微少交流電流を印加してセルの電圧端子での電圧を測定するものである。測定されたセル内部抵抗が正常に動作するセルに比較して異常に大きい場合には、電解質不足による電解質板と電極間での界面抵抗や、腐食生成物の存在によるカレントコレクタ板・コルゲート板・セルフレーム間での接触抵抗が大きくなっているものと推定することができる。

以上の基本機能のチェック方式の流れについて図２．７に概略を示した。これらのチェックをおおむね通過したセルが各種特性試験に供されることになる。

2.3.2　基本特性

ＭＣＦＣの基本特性には、電流電圧特性、ガス利用率特性、運転温度特性、運転圧力特性などがある。各発電特性はいずれも各運転条件の変化に伴うセル端子電圧の変化を表すものである。これらの特性によって、経時的な変化を除いたセル特性全般を知ることができ、発電システムに適用した場合の特性や適用された発電システムの効率などを推定することができる。すなわちこれら基本特性はセル特性を評価する最も基本的な特性群である

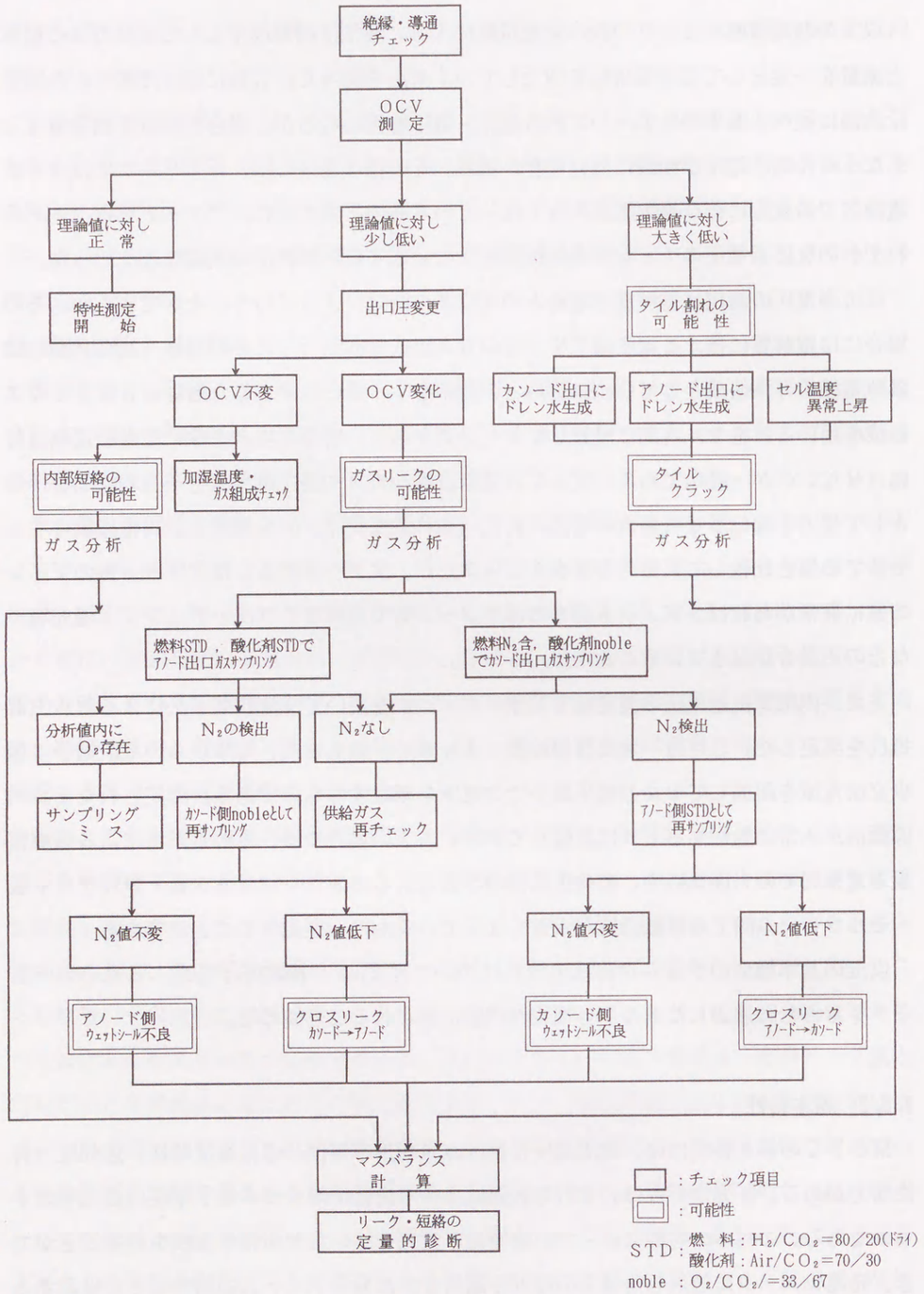


図２．７　単セルの基本機能チェック方式の流れ

とも言うことができる。

以下にこれら基本特性の実測結果の例を示すが、本試験で用いたセルはベンチスケールの単セル（有効電極面積１００～３００ｃｍ^2）であり、（財）電力中央研究所と電池製作メーカー（（株）日立製作所、（株）東芝、三菱電機（株）、富士電機（株）、石川島播磨重工業（株））との個別の共同研究においてメーカー側が試作したセルを電力中央研究所の試験装置に組み込んで実施した特性試験のなかで得られたものである。それらの供試セルの仕様の代表例を表２．２に示した[2]。

表２．２　単セル仕様の代表例[2]

項　　目	アノード（燃料極）	カソード（空気極）
材　　質	Ni（2～10 wt% Cr）	Ni（1～2 wt% Li）
厚　　み	0.08～0.15 cm	0.04 cm
気 孔 率	0.65	0.7～0.8（酸化前）
平均気孔径	3～6 μm	6～10 μm
ＢＥＴ比表面積	>0.1 m^2/g	0.12～0.15 m^2/g
カレントコレクタ	NiまたはNiメッキ鋼（穴あき板）	SUS316（穴あき板）

電　解　質		
厚　み		0.18 cm（ホットプレス） 0.05 cm（テープキャスト）
組　成	$LiAlO_2$	45 wt%,　38 vol%
	Li_2CO_3 K_2CO_3	26.2 wt% 38.8 wt%　} 62 vol%
$LiAlO_2$相　α／β／γ		40/60/0 vol%
ＢＥＴ比表面積		20 m^2/g

(1) 電流－電圧特性

電流－電圧特性は、ＭＣＦＣへ供給するガス流量、組成や温度などを一定に保ったまま、負荷電流値を変化させた場合の電圧変化を表すものであり、電流密度の変化として図２．８に示した。電流密度は外部開路に流れる電流を、電池内部の電極の投影面積で除した値である。図からわかる様にセル端子電圧は電流の変化によって、種々のガス組成条件においても直線的な変化を示した。燃料電池の特性は一般に(2-9)式で表されることはすでに述べた。従って、式中の反応過電圧や抵抗過電圧は全体の結果として見掛け上負荷電流に比例するものと見なすことができる。

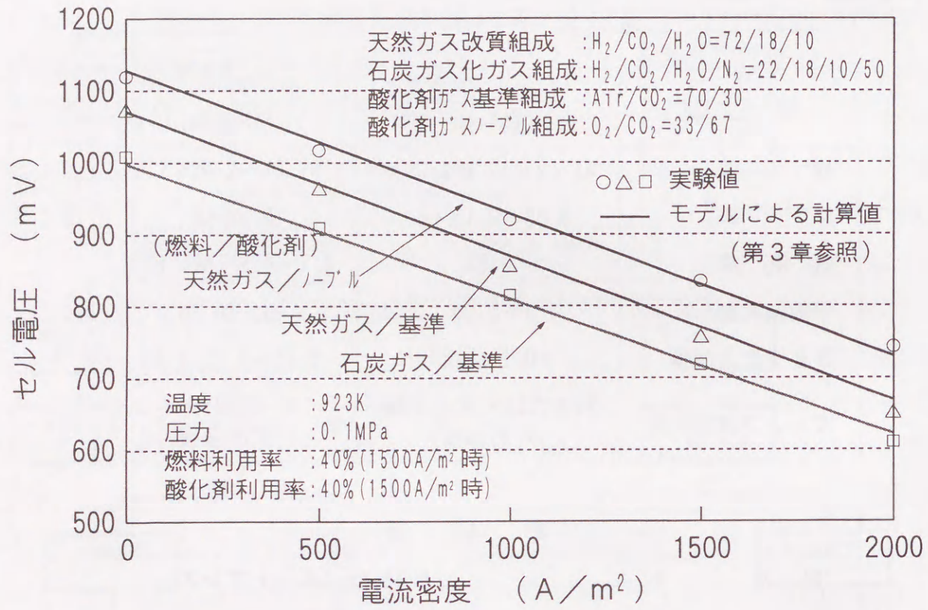


図２．８　単セルの電流－電圧特性（定流量）

発電システムの面から本特性をみると、電流密度は同一の電極面積のセルにおいて如何に大きな電流を流すことが可能かを表す量であり、電流密度の増大は出力密度の増大を意味し、ＭＣＦＣ発電システムの建設費の半分以上を占めると考えられる電池製作コスト[33]の低減を意味する[34]。従ってこの値はできるだけ大きいことが望ましいが、同時に発電システムの効率の目安となるセル端子電圧が低下することがわかる。以降に述べる電流－電圧特性以外の特性測定においては、電流密度の値としては通常１５００Ａ／m^2

を基準値として設定しているが、これは現状のＭＣＦＣの特性測定において広く基準電流密度として用いられてきた値である。この値はセル電圧が約０．７～０．８Ｖになる様に、電流－電圧特性から逆に設定したものである。この電圧値が得られれば、第３章に示す様にＭＣＦＣ発電システムの効率は従来の火力発電所の効率（約４０％前後）より高い効率となる。現状の基準電流密度は、コストよりも発電効率を重視したことによる暫定的なものとして考えることができる。ＭＣＦＣ開発の歴史から言えば、先行していた米国においては電流密度として１５０Ａ／ｆｔ^{2}が用いられてきた経緯があり、これは１６１５Ａ／m^2に相当する値である[35]。将来的にセル特性が向上すれば、基準電流密度も増大していくことになると考えられ、当面２０００～２５００Ａ／m^2が経済的な目標値と考えられている[33]。

なお、図中に示した特性計算結果は第３章（3.3.1(1)(a)項）で後述するモデルにもとづく計算結果であり、他の特性についても示したが、それらの実特性との比較については第３章で議論する。

(2) ガス利用率特性

ガス利用率特性は、ガス供給系も含めての電池系の発電効率に関係する基本的な特性である。

ガス利用率は供給された全ガス量の内の反応に用いられたガス量の比を表す量であり、ＭＣＦＣの場合には反応ガス種によって３種類のガス利用率を定義することができる。

$$U_F = \frac{\text{ＭＣＦＣ内部での時間当りの（}H_2+CO\text{）反応量}}{\text{ＭＣＦＣへの時間当たりの（}H_2+CO\text{）供給量}} \qquad (2\text{-}11)$$

$$U_{O_2} = \frac{\text{ＭＣＦＣ内部での時間当りの}O_2\text{反応量}}{\text{ＭＣＦＣへの時間当たりの}O_2\text{供給量}} \qquad (2\text{-}12)$$

$$U_{CO_2} = \frac{\text{ＭＣＦＣ内部での時間当りの}CO_2\text{反応量}}{\text{ＭＣＦＣへの時間当たりの}CO_2\text{供給量}} \qquad (2\text{-}13)$$

ここで　U_F　：燃料利用率

U_{O_2}　：O_2利用率

U_{CO_2}　：CO_2利用率

これらの式において、反応量は外部負荷電流値にほぼ対応する量と考えることができる。

アノード側の燃料利用率は、反応種であるH_2のみでなくＣＯも含めてその和で定義し

ているが、これはＣＯは(2-4)式のシフト反応によって両者の総和が一定のまま、すみやかに等モルのH_2に変換されるものと考えられるためである。カソード側のO_2利用率とCO_2利用率については、その理論的な反応比率は式(2-2)からもわかる様に１：２であることから、供給ガス組成中のO_2とCO_2の比率が１：２である場合にはU_{O_2}とU_{CO_2}は同一の値をとることになる。酸化剤組成として電池試験によく用いられる空気とCO_2の混合比が７：３の場合はこの条件にほぼ当てはまる。この様な場合にはU_{O_2}とU_{CO_2}の両者を包含して、酸化剤利用率（Uox）として表示した。

利用率特性を図２．９に示す。本特性は外部負荷電流値を一定（電流密度１５００Ａ／m^2）にして、セルに供給するガス流量を変化させて測定した。すなわち負荷電流値から計算されるガスの反応量と流量計によって設定された供給ガス流量をもとに、(2-11)～(2-13)式の分子を一定にして分母を変化させることによって、利用率を設定して測定したものである。利用率特性はいずれの反応ガスにおいても、一般的に高利用率の場合ほど、セル電圧が低下する傾向を示した。これは、反応によって生じるセル入口側と出口側とのガス組成の変化量が、高利用率の場合ほど大きくなり、(2-9)式に示すネルンストロスが大きくなったことが主な原因と考えられる。また、燃料利用率の方が酸化剤利用率よりも

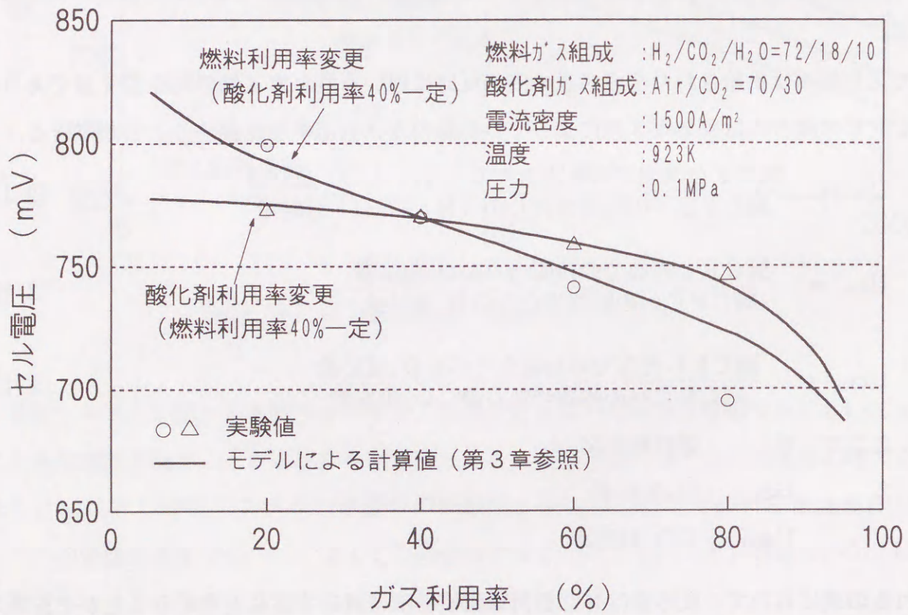


図２．９　単セルのガス利用率特性

電圧への影響度が大きい。これは反応生成物であるH_2OとCO_2がアノード側に発生し、利用率変化によるネルンストロスの変化がアノード側の方が大きくなるためと考えられる。

図２．９における利用率は、(2-11)式～(2-13)式によって算出したが、負荷電流計や流量計の誤差、電池内部での漏洩電流などによる実質的な反応量の増大などによって、排出されるガス組成は必ずしも理論的な反応量から算出されるガス組成になっていない場合がある。この様な場合には測定した排出ガス組成をもとに、対応するガス利用率を以下の式で逆算して求めた。

$$U_F = 1 - \frac{(1+M_s co)\cdot(M_o H_2 + M_o co)}{(1+M_o co)\cdot(M_s H_2 + M_s co)} \qquad (2\text{-}14)$$

$$U_{O_2} = 1 - \frac{M_o O_2 \cdot M_s N_2}{M_s O_2 \cdot M_o N_2} \qquad (2\text{-}15)$$

$$U_{CO_2} = 1 - \frac{M_o CO_2 \cdot M_s N_2}{M_s CO_2 \cdot M_o N_2} \qquad (2\text{-}16)$$

ここで　Mx　　：ガス種xのモル分率

添字 s　：セル供給側

o　：セル排出側

これらのガス分析値をもとにした計算値と、流量計で設定した利用率の値との差も、セル内部状態を推定する有力な情報である。

発電システムとしての側面からこの利用率特性をみると、(2-11)式～(2-13)式からわかる様に、ガス利用率は反応量が一定の場合、すなわち負荷電流値が一定の場合には、供給するガス流量の逆数に比例している。従って、利用率が大きい場合ほど供給するガス流量が少ないことを意味する。

燃料利用率は、電気化学的効率が一定の場合、燃料電池の電池効率に対して次式の様な比例関係にある。[1]。

$$\varepsilon_{FC} = \varepsilon_E \cdot U_F \qquad (2\text{-}17)$$

ここで　ε_{FC}　：電池効率

ε_E　：電気化学的効率

この様に高い燃料利用率は高い電池効率を意味し、電気化学効率に大きく影響するセル電圧が急激に下がらない限り、できるだけ高い燃料利用率のもとで電池を運転することが望ましいと考えられる。

O_2利用率は、電池の発電効率に直接的には影響を及ぼさないが、ＭＣＦＣに空気を供給する場合、その動力が必要となり、発電システムとしてみた場合には、所内動力として消費されることになる。従って、所内動力の低減のためには供給空気流量が少ない方が望ましく、O_2利用率は、燃料利用率と同様にセル電圧が急激に低下しない限り、高い方がよいと考えられる。ただし、第３章でも述べる様に、ＭＣＦＣは発電時に熱を発生し、その冷却にカソード側酸化剤ガス流量を増して熱交換量を増大させ、電池温度を制御することが考えられ、その場合には低いO_2利用率とせざるを得ない。

CO_2利用率は、一般的に利用率が小さい方がセル電圧が高く、効率的には有利であるが、第３章においても述べる様に、発電システムとして見た場合には、CO_2の供給方法に制約があり、CO_2利用率を任意に設定することは容易ではなく、システム全体の構成や運転条件との関連で設定していく必要がある。

(3) 運転温度特性

運転温度特性は電池の運転条件としてのガス供給温度、利用できる排ガス温度などに関連する基本的特性である。図２．１０に示す様に電池電圧は運転温度の上昇とともに増大

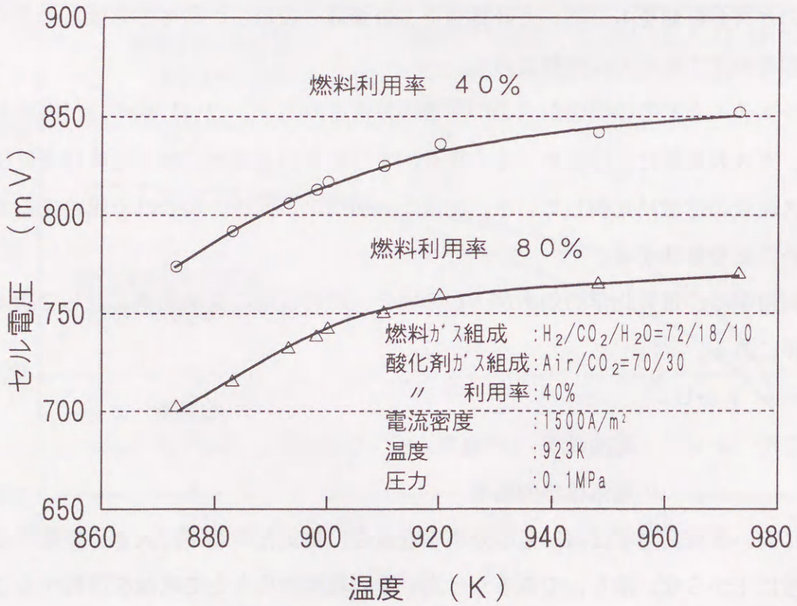


図２．１０　単セルの運転温度特性

した。これは高温の場合ほど電極反応が速くなり、反応過電圧などが低減されるためである。米国ＩＧＴ（ガス研究所、Institute of Gas Technology）によれば、その主原因はアノード分極や抵抗分極より、むしろカソード分極の大幅な低減にある[2]。この傾向は電力中央研究所による性能予測式からの解析結果と同様であった[36]。温度に対するセル電圧の増加率は高温領域では低温領域でのそれに対して小さくなっており、運転温度を高めることにより高効率化が図れるが、高温領域ではその効果は小さくなる。むしろ、高温領域では、電解質による金属部材の腐食や、電解質の蒸発速度が大きくなり、電池寿命が短くなる懸念がある[2][3][29]。図から、増加率は８７３～９７３Ｋ｛６００～７００℃｝の範囲で、おおよそ１．５（低温側）～０．１（高温側）ｍＶ／deg. であり、最もよく試験される９２３Ｋ｛６５０℃｝近傍では約０．２～０．３ｍＶ／deg. で変化している。この値はＩＧＴが示した値（１．５～０．２６ｍＶ／deg.）に良く一致している[1]。

(4) 運転圧力特性

運転圧力特性はシステム内部における電池へのガスの供給圧力、排ガス圧力を利用したタービンの運転圧力、構成機器や配管の容量、径の決定に大きな影響を及ぼす基本的特性

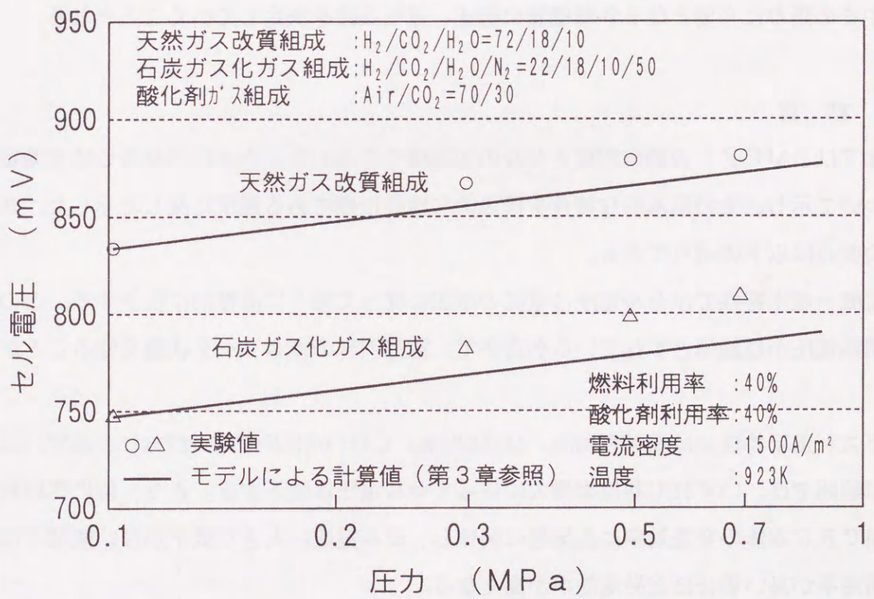


図２．１１　単セルの運転圧力特性

である。運転圧力に対する電圧特性は図２．１１に示す様に運転圧力の対数に比例して増大する傾向を示した。

これは、ネルンストの式（(2-8)式）からも明らかである。ただしネルンストの式では、ガス組成が同一である場合に、圧力増大にともなう電圧上昇は９２３Ｋで、約４６ｍＶ／decade（１０倍の圧力増加で４６ｍＶの電圧増加、ＲＴ／２Ｆに相当）であるのに対して、実際の測定値は数十～百ｍＶ／decadeとなることが多く[1]、圧力増大に伴う反応ガス種の電解質への溶解度の増大と分極の低下、さらには電池それぞれの持つ形状効果などが関与しているものと考えられる。これまでの電力中央研究所の解析ではカソード分極の低減が主要因であることが示されている[36]。

また、この圧力特性において、高圧側の０．５～０．７ＭＰａ程度の領域では電圧の上昇が鈍化する傾向が見られるが、これはアノード側で副次的に生成されるCH_4に起因するものである。CH_4はメタネーション反応（(2-5)式）で生成され、平衡論的に高圧条件下でその生成量が多くなり、セル特性に有効にはたらく水素が消費されて、高圧領域での特性が飽和するためと考えられる[37]。

以上の様な基本特性は、ＭＣＦＣ発電システムの構築のために重要となる指標であり、これらの特性の傾向を把握しながら、システム内におけるＭＣＦＣの運転条件としての最適点やその周りに必要となる各種機器の構成、運転条件を決定していくこととなる。

2.4 結 言

本章では、ＭＣＦＣの動作原理とセルの基本構造を示した。さらに単セルの特性測定方法について示し、その基本的な特性を代表的な性能指標である電圧に関して示した。基本特性の要点は以下の通りである。

① 電流－電圧特性ではセル電圧は電流の増加に従って徐々に直線的に低下する。この場合、開路電圧が理論値とずれているか否かで、電池内部のガスリーク状態を知ることができる。

② ガス利用率特性では燃料利用率、O_2利用率、CO_2利用率の３つがあり、通常の試験条件の範囲では、いずれも利用率増大に伴ってセル電圧は低下する。また、特に燃料利用率はＭＣＦＣ本体の発電効率に直接的に関係し、セル電圧に大きな低下がない領域では、燃料利用率が高い場合ほど発電効率が高くなる。

③ 運転温度特性では、高温運転の場合ほどセル電圧が高いが、温度が高すぎると電圧上昇のメリットよりも、電解質消耗などによる寿命短縮によるデメリットが大きくなることが懸念される。

④ 運転圧力特性では、セル電圧は圧力の対数に比例してその増大とともに高くなる。その増加率は現状で理論的な増加率よりも２倍程度大きく、電解質液中への反応ガス種の溶解度の増加などによる反応過電圧の減少が寄与しているものと考えられる。

第３章　溶融炭酸塩型燃料電池発電システムの効率解析

３．１　緒　言

ＭＣＦＣ発電の実用化のためには、ＭＣＦＣ本体のみならず、その周辺機器が有機的に結合した発電システムを構成することが不可欠である。周辺機器とはたとえばＭＣＦＣ発電に必要な燃料ガスや空気を供給する装置であり、また、ＭＣＦＣから排出される高温高品質の排ガスによる付加発電を行い、システム効率をさらに向上させるタービン圧縮機などである。

また、実際の発電システムの電力系統内での運用の面からも、発電専用型あるいは熱併給型のシステムとするか、発電専用型の場合にはベースロード用とするかミドルロード用とするか、熱併給型の場合には電力追従型とするか熱追従型とするか、系統内や発電システム単独での運転制御方式をどうするかなど、検討しなければならない項目が多い。

本章では高効率を目指すＭＣＦＣ発電システムの基本構成条件を示し、発電専用型のベースロードからミドルロード運用を想定した場合の機器構成について検討する。また、システムを構成する主要機器やその運転条件による発電効率への影響度について、ＭＣＦＣの小型単セルによって得られた基本特性を考慮しつつ、その検討・評価を行い、最終的に選定した発電システム構成と運転条件のもとで、得られる発電効率を示す。

３．２　燃料電池発電システムの構成

3.2.1　全体システムとサブシステム

ＭＣＦＣをはじめとする燃料電池による発電システムを構成する場合には、基本的に以下の制約条件を考慮する必要がある。

①燃料ガス、酸化剤ガスなどの反応ガスの供給装置が必要である。

②供給ガス温度はＭＣＦＣの作動温度に適合したレベルとする必要がある。

③発電にともなう発熱を抑えるため、適当な冷却を行う必要がある。

これらの構成条件のもと、燃料電池発電システムは主要機器である燃料電池本体を中心に、図３．１に示す様ないくつかのサブシステムに分けてとらえることができる[1]。

燃料供給サブシステムは、燃料電池が必要とするH_2を主体とした燃料ガスを、原燃料である天然ガスや石炭から生成供給するサブシステムである。

燃料電池サブシステムは、システム全体の中心機器である燃料電池本体を含んだサブシステムであり、電池まわりの温度制御装置や、熱交換器なども含まれる。

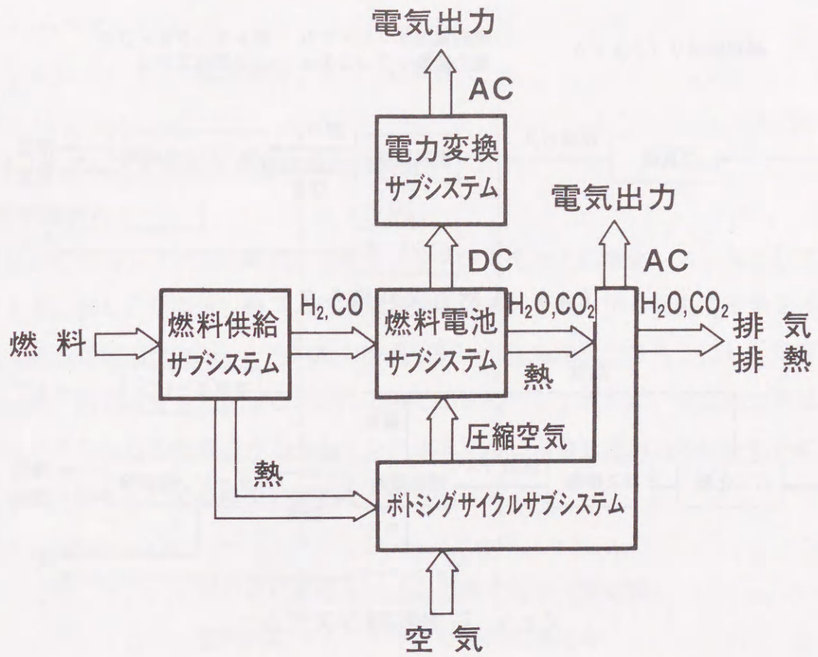


図３．１　燃料電池発電システムの構成

ボトミングサイクルサブシステムは、電池から排出される排ガスを利用して、膨張タービンでの動力回収による付加発電や空気圧縮、排熱回収ボイラでの蒸気発生による改質蒸気の供給や蒸気タービンでの付加発電などを行う。

電力変換サブシステムは燃料電池発電システムを電力系統に連系する際に燃料電池から発生する直流電力を交流電力に変換するインバータ変換器を中心に構成される。

3.2.2　燃料種別とシステム全体構成

ＭＣＦＣ発電システムは、図１．１に示した今後の電源構成見通しによれば、当面、天然ガスを燃料として利用するシステムと、それに続く石炭を燃料として利用するシステムの開発が想定されている。それらの概略構成をサブシステムに分けて図３．２に示す。

天然ガスを燃料とした発電システム[2]では、燃料供給サブシステムには、天然ガスの主成分であるCH_4をH_2とＣＯに転換する改質器（リフォーマ）が配置される。ここで生成された燃料ガスは燃料電池サブシステムに供給され、ＭＣＦＣのアノードに供給される。また、ＭＣＦＣから排出された高温の排ガスはボトミングサイクルサブシステムに送られ、

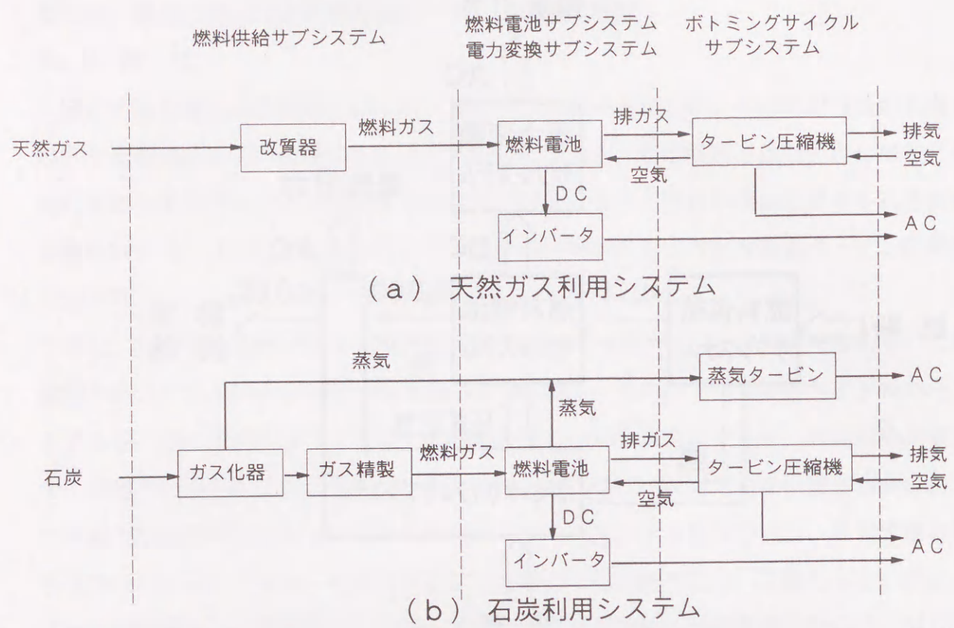


図３．２　ＭＣＦＣ発電システムの概略構成

動力回収されて圧縮空気を製造し、燃料電池サブシステムに供給されたり、さらに余剰動力による付加発電が行われる。電力変換サブシステムでは、ＭＣＦＣサブシステムで発生した直流電力が交流電力に変換され、電力系統に給電される。

石炭を燃料とした発電システム[(1)(3)-(7)]では、燃料供給サブシステムの主要機器に石炭からＣＯとH_2を生成する石炭ガス化装置を用いる。生成された石炭ガス化ガス中にはＭＣＦＣ性能に悪影響を及ぼす微量の不純物が含まれており、その除去のためにガス精製装置も付属させることになる。精製された燃料は、以降天然ガス利用システムと同様に燃料電池サブシステムに供給され、さらにその高温の排出ガスはボトミングサイクルサブシステム[(5)]に送られ、それぞれ、電力発生、動力回収が行われる。天然ガス利用システムと若干異なるのは、石炭ガス化炉外壁の冷却や、ＭＣＦＣ本体冷却のために大量の蒸気を発生でき、これを利用した蒸気タービン発電がさらにボトミングサイクルサブシステムに加わることである。

これまでに述べた電池効率をもとにすれば、燃料電池サブシステムの発電効率は燃料の種別を問わず、電力変換サブシステムの変換効率と合わせて以下で示すことができる[(8)]。

$$\varepsilon_{fcs} = \varepsilon_{FC} \cdot \varepsilon_{pcs} \qquad (3\text{-}1)$$

ここで　ε_{FC}　：電池効率（式(2-17)参照）

3.2.3　サブシステムによる発電効率の検討

(1) 効率表示式

ＭＣＦＣ発電システムを構成する各サブシステムをもとに全体システムとしての効率を検討する。ＭＣＦＣ発電システムの送電端効率（システム内から発生する全ての発電出力の和である発電端出力から、所内動力を差し引いた送電端出力をもとにした効率）は、厳密には熱・物質収支を計算することによって知ることができるが、発電端効率は発電端出力がＭＣＦＣからの発電出力とボトミングサイクルからの発電出力の和をもとにしていることから、以下の式で概略を求めることができる。

$$\varepsilon_{grs} = \varepsilon_{fps} \cdot \varepsilon_{fcs} + (1 - \varepsilon_{fps} \cdot \varepsilon_{fcs} / \varepsilon_{pcs}) \cdot \varepsilon_{bcs} \qquad (3\text{-}2)$$

ここで　ε_{grs}　：ＭＣＦＣ発電システムの発電効率（発電端）

ε_{fps}　：燃料供給サブシステムの燃料変換効率

ε_{fcs}　：燃料電池サブシステムの発電効率（(2-7)、(2-17)、(3-1)式参照）

ε_{bcs}　：ボトミングサイクルサブシステムの発電効率

ε_{pcs}　：電力変換サブシステムの直交変換効率（≦１）

ここで(3-2)式の第１項はＭＣＦＣからの発電分に相当し、天然ガスや石炭などの原燃料から効率ε_{fps}で生成したH_2やＣＯが所定の効率ε_{fcs}でＭＣＦＣによって電気エネルギーに変換されることを示している。ε_{fps}は燃料供給サブシステムで生成される燃料とシステムに供給される原燃料の発熱量の比である。分母はシステムに供給される天然ガスや石炭の発熱量であり、通常の火力発電所の効率算定方式に従って、高位発熱量（ＨＨＶ）ベースで取り扱う。分子は、燃料供給サブシステムで生成されＭＣＦＣで有効な燃料となるH_2とＣＯの発熱量であり、ＭＣＦＣ動作温度範囲におけるH_2Oの状態は気体であることから、低位発熱量（ＬＨＶ）ベースで取り扱う。

第２項はＭＣＦＣで発電に利用されなかった残エネルギーをもとに、ボトミングサイクルを用いて付加発電する部分に相当し、所定のボトミングサイクルの効率によって残エネルギーが電気エネルギーに変換されていることを示す。残エネルギー分に対応する（$1 - \varepsilon_{fps} \cdot \varepsilon_{fcs} / \varepsilon_{pcs}$）の部分において第２項を$\varepsilon_{pcs}$で除しているのは、直流から交流への電力変換の際のエネルギー損失分はボトミングサイクルへの入力エネルギーにはなり得

ないので、その分をあらかじめ対象外としたためである。

本式を用いればＭＣＦＣシステムを構成する各サブシステムの影響度も同時に検討できる。そこで、これまでに示した電池効率の式などと併せて各サブシステム効率を以下に試算する[8]。

(2) 天然ガス利用システムの効率試算

最初に天然ガスを燃料とするシステムについて以下に例示して試算する。燃料供給サブシステムの効率ε_{fps}は、天然ガス水蒸気改質器の場合には、吸熱反応によって天然ガスを改質し、より大きな化学エネルギーを持つH_2を主体とした改質ガスを生成するため、その変換効率は１以上となる場合もあり、改質条件の違いなどにより約９５～１２０％程度が見込まれる。例えば供給した天然ガスの高位発熱量が１０００ｋＪ/molで、これに対してH_2が３．５mol、ＣＯが０．７mol得られる改質器の場合、H_2とＣＯの低位発熱量（ＬＨＶ）がそれぞれ２４２ｋＪ/mol、２８３ｋＪ/molであることから、

$$\varepsilon_{fps}=\frac{242\times3.5+283\times0.7}{1000}=1.05 \qquad (3\text{-}3)$$

となる。

燃料電池サブシステムにおいては簡略化のため、まず、電流効率を１００％、電力変換サブシステム効率を１００％と想定することとする。電池の動作温度を９２３Ｋ｛６５０℃｝、運転圧力０．６ＭＰａ、供給される反応ガス組成を燃料ガス側がH_2／ＣＯ／CO_2／H_2O／その他＝５２／１０／６／３０／２、酸化剤ガス組成側がO_2／CO_2／その他＝１２／９／７９とする。燃料利用率はＭＣＦＣの排燃料が改質反応の熱源として燃焼器に送入されることを念頭に８０％に抑えられるものとし、そのときに得られる電池電圧が０．７６Ｖであったとする。開路電圧はネルンストの式（(2-8)式）から求めることができるが、ＭＣＦＣ内部での燃料ガスのシフト反応平衡を考慮し、燃料ガス組成には供給された燃料の６５０℃での平衡組成であるH_2／ＣＯ／CO_2／H_2O／その他＝５４／８／８／２８／２を用いて、Ｅ＝１．０４０Ｖが得られる。従って燃料電池サブシステム効率は、(2-7)式、(2-17)式、(3-1)式を用いて、

$$\varepsilon_{fcs}=\varepsilon_{pcs}\cdot\frac{\Delta G_r}{\Delta H_c}\cdot\frac{V}{E}\cdot\frac{i}{i_F}\cdot U_F$$

$$=1\times\frac{-2\times96.5\times1.04}{-249}\times\frac{0.76}{1.04}\times1\times0.8$$

$$=1\times0.81\times0.73\times1\times0.8=0.47 \qquad (3\text{-}4)$$

ここで反応にともなうギブスの自由エネルギー変化の算出には$\Delta G_r=-nFE$の関係を用いた。また、エンタルピー変化ΔH_cに対応する燃料の低位発熱量には供給燃料中のH_2とＣＯの組成比を考慮した値（組成比による加重平均）を用いた。ＭＣＦＣ内部でのシフト反応でＣＯからH_2へのシフトにともなう発熱はＭＣＦＣ下流のボトミングサイクルへ受け渡されるものと考えた。また、シフト反応ではH_2とＣＯは１：１のモル比で対応しているため、(3-4)式に特別な係数は加えていない。

ボトミングサイクルサブシステムの効率ε_{bcs}については蒸気サイクルの適用を想定した場合、カルノーサイクルの制約を受け、３０～４０％程度になるものと考えられる。仮に３５％を想定した場合、システム全体の発電端効率は、(3-2)～(3-4)式から、

$$\varepsilon_{grs}=1.05\times0.47+(1-1.05\times0.47/1)\times0.35$$

$$=0.49+0.18=0.67 \qquad (3\text{-}5)$$

が得られた。

(3) 石炭利用システムの効率試算

石炭を燃料とするシステムについて次に試算する。は、石炭ガス化設備（ガス化炉＋ガス精製装置）の場合には、石炭の一部を不完全燃焼させて、化学エネルギーが若干低下したＣＯ主体の石炭ガス化ガスを生成するため、燃料供給サブシステムの効率ε_{fps}は１以下となり、ガス化条件の違いにより約７０～８０％程度と推定できる。例えば供給した石炭の高位発熱量が１６４０ｋＪ/ｋｇで、あるガス化・精製条件のもとで、H_2が１．８mol、ＣＯが２．４mol得られる場合、天然ガスの場合と同様にして

$$\varepsilon_{fps}=\frac{242\times1.8+283\times2.4}{1640}=0.68 \qquad (3\text{-}6)$$

が得られる。

燃料電池サブシステムにおいては、電池の動作温度を９２３Ｋ｛６５０℃｝、運転圧力１．６ＭＰａ、供給される反応ガス組成を燃料ガス側がH_2／ＣＯ／CO_2／H_2O／その他＝３７／４８／１３／０／２、酸化剤ガス組成側が、O_2／CO_2／その他＝１１／１５／７４とする。燃料利用率は、天然ガスシステムの様に改質反応の熱源として排燃料を使うことはないため、高く設定できるものとし、９３％とした。そのときに得られる電池電圧が０．７２Ｖであったとする。開路電圧は、燃料ガスの９２３Ｋでの平衡組成が、H_2／

$CO/CO_2/H_2O$／その他＝５４／８／８／２８／２となることを用いて、Ｅ＝１．１３６Ｖとなる。従って燃料電池サブシステム効率は、天然ガスの場合と同様にして、

$$\varepsilon_{fcs} = 1 \times \frac{-2 \times 96.5 \times 1.14}{-265} \times \frac{0.72}{1.14} \times 1 \times 0.93$$

$$= 1 \times 0.83 \times 0.63 \times 1 \times 0.93 = 0.49 \qquad (3\text{-}7)$$

本式でも、電流効率と電力変換サブシステム効率は１００％と想定した。また、反応にともなうギブスの自由エネルギー変化とエンタルピー変化の算出も同様の方法で行った。

システム全体の発電端効率はボトミングサイクルの効率を３５％として

$$\varepsilon_{grs} = 0.68 \times 0.49 + (1 - 0.68 \times 0.49 / 1) \times 0.35$$

$$= 0.33 + 0.23 = 0.56 \qquad (3\text{-}8)$$

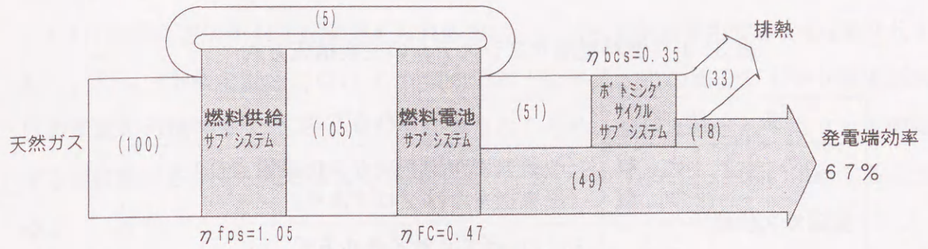
が得られた。

(4) 効率の検討

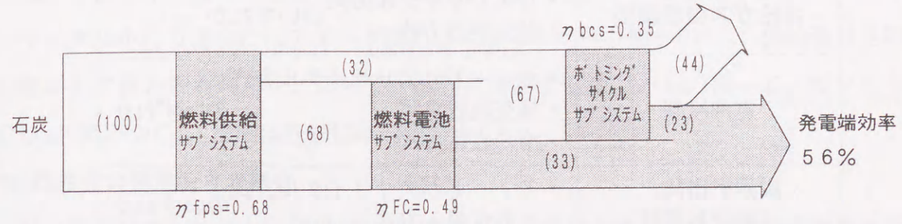
これまでの試算によれば天然ガス利用システムと石炭利用システムそれぞれの発電端効率は、図３．３に示す様にそれぞれ約６７％、約５６％と高い値となった。それぞれの燃料供給サブシステムの効率は当然のことながら異なるが、燃料電池サブシステムの効率はいずれも５０％弱となっている。その内訳をみると、熱力学的効率は６５０℃の動作温度を仮定しているため、ほぼ同じであるが、電圧効率は天然利用ガスシステムの場合に高く、石炭ガスシステムの場合に低い。全体の効率が同程度となっているのは石炭利用システムでの燃料利用率を高く設定したためである。燃料利用率の設定はシステム的な条件に左右されることが多いと考えられ、燃料電池サブシステムの効率は電池の端子電圧Ｖによって大きく左右されるといえる。なお、天然ガス利用システムでもボトミングに蒸気サイクルを想定したが、実際に想定されるシステムでは後述する様に冷却水損失などが大きく、ボトミングサイクルからの有効な付加発電はあまり期待できない。

以上のサブシステムのうち、燃料電池サブシステムは電池性能によってその効率が大きく変化するのに対して、燃料供給サブシステムやボトミングサイクルサブシステムはその構成や効率に大きな変化は期待できない。従って、ＭＣＦＣ発電システムにおいて高い発電効率を得るために、最も重要な位置付けを占めるのは燃料電池サブシステムであるということができる。

なお、本節では発電端効率の概略値およびその内訳を知ることを目的に、サブシステム



(a)　天然ガス利用システム



(b)　石炭利用システム

図３．３　ＭＣＦＣ発電システムの発電効率

による簡易計算を行ったが、システムを評価する上で重要な指標である送電端効率を知るために必要な、所内動力の値については、後節で示す様な熱・物質収支を計算する必要がある。

3.2.4　燃料電池サブシステムの構成

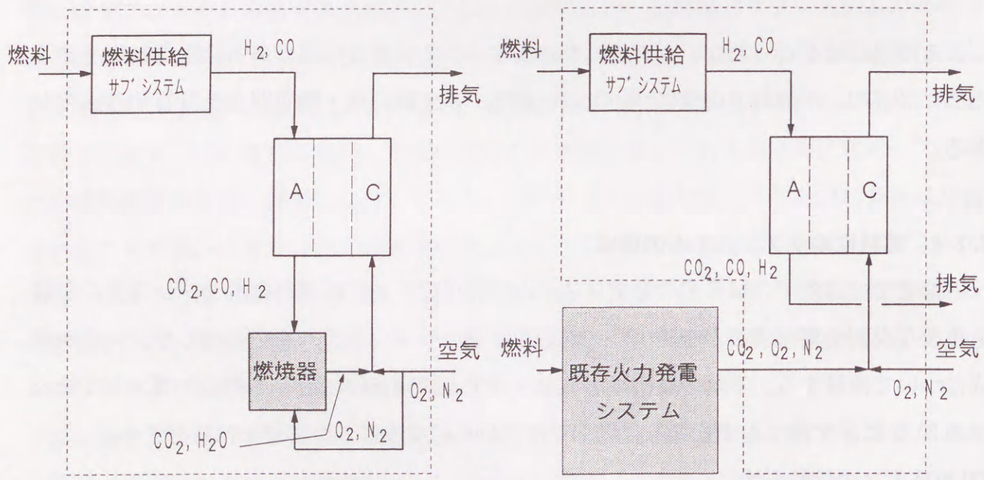
前節までに高効率のＭＣＦＣ発電システムの実現のためには燃料電池サブシステムが最も重要な役割を果たすことを述べた。本節では電池サブシステムを中心としたシステム構成について検討する。本章の最初に示したシステム構成条件に沿って考えれば、主な構成は表３．１に示す様なものとなる。以下ではこれらの構成について個々に検討する。

(1) 反応ガスの供給方法

燃料電池サブシステムに必要な「反応ガスの供給」に関しては、まず燃料は、燃料供給サブシステムから供給される。また、O_2はボトミングサイクルで製造される圧縮空気として供給される。これに対して、カソード側の反応に必要なもう一つの反応種であるCO_2の供給方法については図３．４に示す様ないくつかの方法が考えられる。

表３．１　燃料電池サブシステムの主要構成方式

条　件		考えられる方式
反応ガス供給	燃　料	（改質器または石炭ガス化設備より）
	空　気	（圧縮機またはブロアより）
	CO_2	・CO_2ガスリサイクル方式 ・既存火力組み合わせ方式　のいずれか
供給ガス温度調整		・ガスリサイクル方式 ・熱交換器方式　のいずれか
電池冷却		・カソードガスリサイクル方式 ・熱交換器方式 ・冷却媒体方式　のいずれか
炭素析出防止 （石炭利用時）		・アノードガスリサイクル方式 ・水蒸気混入方式　のいずれか



（a）CO_2リサイクル方式　　（b）既設火力との組合せ方式

図３．４　CO_2ガス供給方式

(a) CO_2リサイクル方式

CO_2の供給方法としてまず考えられるのは、アノードから発生するCO_2をリサイクルして、カソード側の反応用CO_2に利用することである。この場合アノード排出ガス中には若干量の可燃性ガス（H_2、CO）が含まれるため、空気と混合してカソード側に供給する前に燃料させて、可燃成分をH_2OとCO_2としてからカソード側に供給することとなる。

この様にCO_2ガスをリサイクルして利用することは、システム構成の簡素化につながるばかりでなく、効率向上の観点から望ましい方式と考えることができる。なお、CO_2リサイクルを行う場合にはアノード排出ガスからカソード側へのCO_2供給量は外部からの燃料ガス種と燃料利用率によって一義的に決定する量である。従って、カソード側のCO_2利用率やCO_2濃度は任意には選定できない。

(b) 既設火力発電所との結合

ＭＣＦＣ発電システムにCO_2を供給するもう一つの方法は、化石燃料を燃焼させて発生したCO_2を利用する方法である。この場合最も効果的と考えられるのは既設火力発電設備など、化石燃料を燃焼させるシステムの排出ガスを用いることである。この様な場合、全体構成は複雑となり、全体としての発電効率は既設火力発電所の出力とＭＣＦＣ発電システムの出力の和を基準にして考えることになる。また、ＭＣＦＣカソードで消費されたCO_2は、原理上同量だけアノードから発生するので、システム全体としてのCO_2排出量は既設火力とＭＣＦＣ発電システムそれぞれに供給した化石燃料を全て燃焼させた場合に発生するCO_2量の総和となる。

(2) 供給ガス温度の調整

第２の「供給ガス温度レベルの調整」についても、様々な方法が考えられる。

ＭＣＦＣへの入口では電解質の融点以上で金属部材の腐食や電解質蒸発がそれほど起こらなくてすむ程度のガス供給温度が要求される。アノード側の温度調整に関しては、石炭ガス化ガスの供給温度は通常ＭＣＦＣの動作温度以下であるため、何らかの方法でガス温度を上昇させてから供給する必要がある。カソード側の温度調整に関しては、システムの構成によって供給ガス温度が変わるため、場合によって冷却あるいは加熱してから電池側に供給する必要がある。その代表的な方法を図３．５に示す。

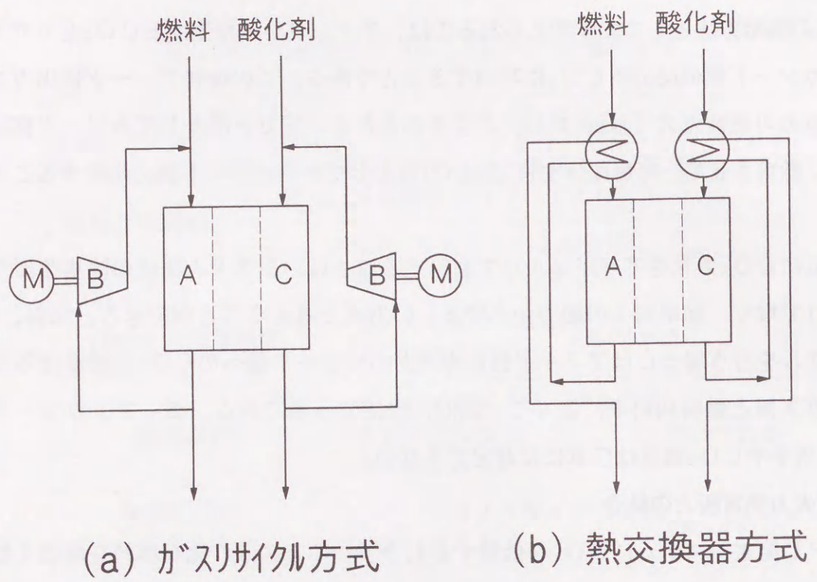


図３．５　供給ガス温度の調節方式

(a) ガスリサイクル方式

ガスリサイクル方式はアノード側、カソード側それぞれの高温の排出ガスの一部を、それぞれの入口側に戻して再供給する方式である。リサイクルに必要な揚程は電池アノード側、カソード側の圧損程度のわずかなものであるので、ガスブロアを用い、わずかの動力で大量のガスを循環させることができる。

これによって、アノード側では外部から低温で供給される石炭ガス化ガスに混合し入口でのガス温度を高めることができる。また、カソード側では、前節において望ましいとしたＣＯ$_2$リサイクル方式を適用した場合には、天然ガス利用システムでは、低温の空気に混合して全体の入口温度を上昇させることになる。これに対して石炭利用システムではＣＯ$_2$を含んだ排アノード燃焼ガス温度が高い場合もあるため、リサイクルガスはむしろブロア入口側の熱交換器で適当な温度に冷却してから、燃焼ガスや外部からの空気に混合してカソード入口に供給されることになる。

(b) 熱交換器方式

熱交換器方式はＭＣＦＣからの高温の排出ガスを利用して、供給側ガスと熱交換させ、

所定の供給ガス温度レベルを確保しようとするものである。この場合、安全上の観点から、アノード供給ガスとアノード排ガス、カソード供給ガスとカソード排ガス同士がそれぞれ熱交換を行うことになると考えられる。熱交換方式ではＭＣＦＣの部分負荷運転などによる熱交換量の変化に対応するため、熱交換器を一部バイパスする系統の設置などを考える必要がある。

(3) 電池冷却方式

第３の「電池本体の冷却」に関しても様々な方法が考えられる。それらは図３．６に示すカソードガスリサイクル方式、熱交換器方式、冷却媒体方式の３方式である。

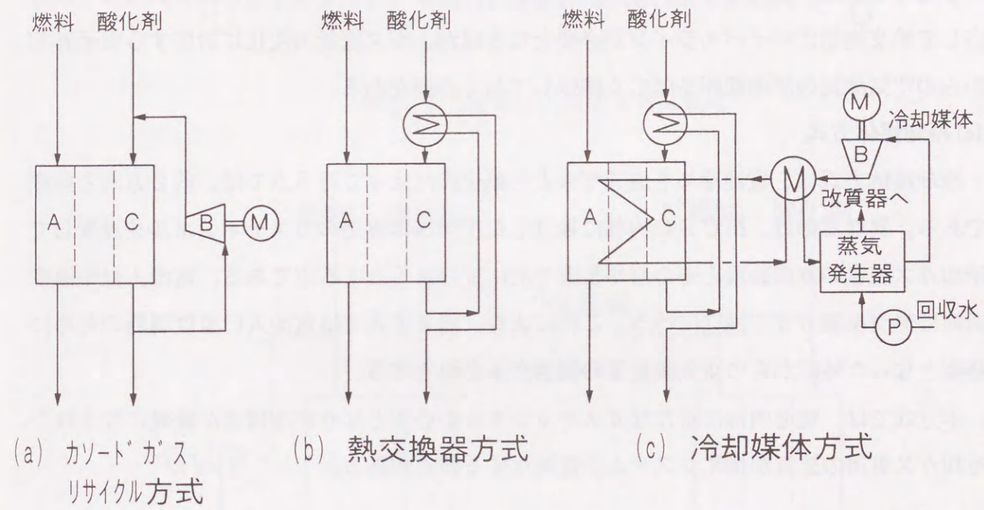


図３．６　電池冷却方式

(a) カソードガスリサイクル方式

カソードガスリサイクル方式は、一方の反応ガスである酸化剤ガスの流通を大量に行うことによって電池を冷却する方式である。大量のガス流通は前節にも述べたわずかな所要動力で大量のガスを扱うことができるガスリサイクルで行う。

カソードガスリサイクル方式では、部分負荷運転などでＭＣＦＣ本体の運転状態が変化

し、必要な冷却量が変化した場合、ブロアの回転数制御などによりガスリサイクル量を制御できる。なお、ガスリサイクル流量は冷却のためだけに独立に変化させることはできず、前節に示したカソード入口ガス温度も同時に調節されている必要がある。すなわち、外部からの空気の投入量（O_2利用率）を同時に制御する必要が生じる。

(b) 熱交換器方式

熱交換器方式もカソードガスリサイクルによる冷却方式と同様に、大量のカソードガスとの熱交換によって電池を冷却しようとするものである。本方式は必要なガス流通量を単純に外部からの流量増加によって確保しようとするものであり、同時に必要となるカソード入口での温度調節は前節に示したカソード出入口のガス／ガス熱交換により行うことになる。

本方式はガスリサイクル方式に比較してカソード側の反応種であるO_2、CO_2分圧の低下を避けることが期待できる。また、本方式では前節にも示した様に、部分負荷などに対応して熱交換器にバイパスラインが必要となるほか、ガス流量の変化に対応するため外部からの空気流量の制御範囲を幅広く確保しておく必要がある。

(c) 冷却媒体方式

冷却媒体方式は、電池冷却を流通ガスとの熱交換によって行う点では、前２方式と同様である。異なるのは、ＭＣＦＣ内部に独立した冷却媒体専用のガスチャンネルを設置して冷却ガス流量の制御装置とその冷却装置を別に設けようとする点である。電池入口の温度調節は熱交換器方式で独立に行う。これにより、前２方式では電池入口温度調節のために必要となった外部からの空気供給量の制御が不必要となる。

本方式では、電池内部に新たなガスチャンネルが必要となり電池構造が複雑になるほか、冷却ガス専用の装置が増えシステムが複雑化する難点がある。

(4) 炭素析出抑制方式

ところで、石炭ガス化ガスはその組成、圧力、温度条件によっては、(2-6)式のブドゥアール反応による固体炭素（Ｃ）を析出する可能性がある。炭素析出は図３．７に示す様に燃料ガス中のＣ、Ｈ、Ｏ元素の比率によって、ある温度、圧力における「析出領域」と「非析出領域」に分離することができる[1][9]。石炭利用システムにおいて、アノード入口のガス温度を適切なレベルとすることは、炭素析出をある程度避けることも意味している。炭素析出防止方法に関しては、この様な温度レベルの確保のほかに、図３．８に示す

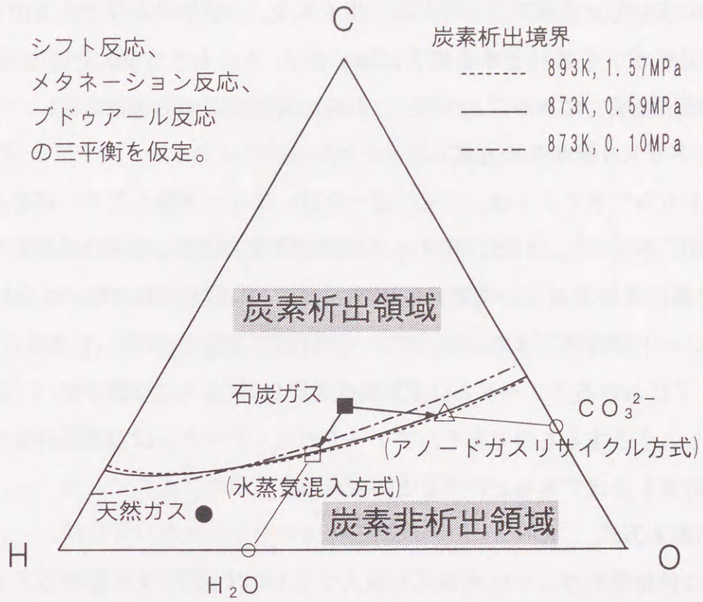


図３．７　炭素析出範囲とガス組成

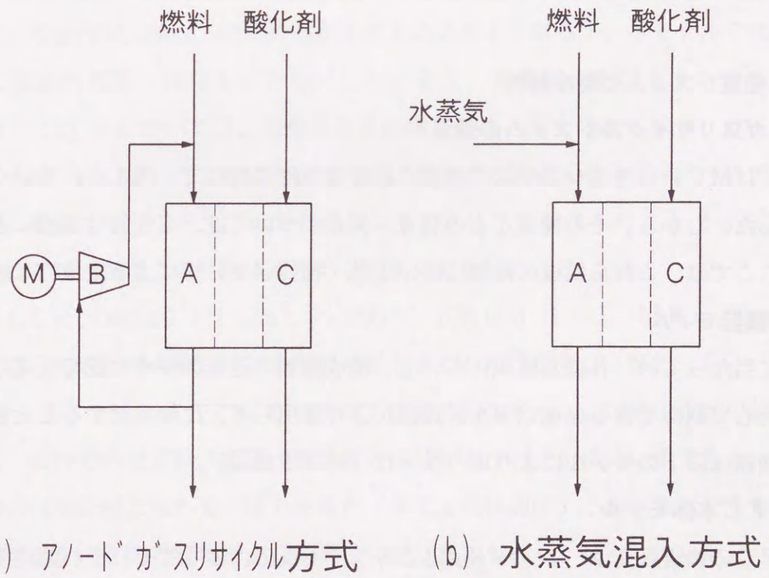


図３．８　炭素析出抑制方式

様なガス組成を変更するアノードガスリサイクル、水蒸気混入などの方法も考えられる[1]。

なお、天然ガスを燃料とする場合には、図３．７にも示す様に、その改質ガス組成は「炭素非析出領域」にあることから、これらの対策を講ずる必要はない。

(a) アノードガスリサイクル方式

アノードガスリサイクルは、すでに述べた様にアノード排ガスの一部を入口側に戻すものであるが、本方式によれば、リサイクル流量の増大によって入口温度を高めて調節し、図３．７における炭素析出の境界線を移動させ、「炭素非析出領域」を広げるばかりではなく、アノード排ガスに含まれる、アノード反応で生成されたH_2OやCO_2の存在によって、図３．７におけるアノード入口ガス組成をCO_3^{2-}方向に移動させ、「炭素非析出領域」側に変更しようとするものである。アノードガスリサイクルは温度条件とガス組成条件の双方を調節する方式であるということができる。

(b) 水蒸気混入方式

本方式は供給燃料ガス中に水蒸気を混入するもので図３．７におけるアノード入口ガス組成をH_2O方向に移動させ、「炭素非析出領域」側に変更しようとするものである。方式は単純であるが蒸気の発生源が必要となる。本方式はその単純さ故に、電池本体を対象とした実際の運転試験において適用されている炭素析出回避方式である。

３．３　発電システムの効率解析

3.3.1　ガスリサイクルシステムの効果

前節ではＭＣＦＣ発電システムの構成に必要な条件に対して、考えられるいくつかの構成を示した。しかし、その構成ごとの利点／欠点については、定性的な議論にとどまっていた。ここでは、これら構成の得失について熱・物質収支計算による定量的な検討を行う。

(1) 主要機器モデル

検討に当たっては、各機器構成において、構成機器の運転条件や性能を仮定し、発電システムとして期待できる発電効率を計算機により算出して、比較検討することとした。主要構成機器は以下のモデルにより取り扱った（付録１参照）。

(a) ＭＣＦＣ本体モデル

ＭＣＦＣの物質収支は、アノード反応とカソード反応によってそれぞれ記述できる。ただし、ＭＣＦＣ内部ではシフト反応が速やかに進行[10]するものとして、出口ガス組成は排出ガス温度に対応するシフト平衡組成になるものとした。

熱収支については、後述するセル電圧によって決まる発電電力量を入力エンタルピーから差し引いた分が排出ガス中に含まれるエンタルピーであるとし、反応で発生する熱エネルギーも勘案して、出口温度が決まるものとした。この場合アノード排ガス温度とカソード排ガス温度は同一で、アノード排ガスの組成はその温度で、平衡状態にあるものと仮定した。

熱収支に大きく関係するセル電圧は、運転条件によって変化する。第２章に示した電流電圧特性によれば、電流の増加に伴って、直線的に電圧が低下すること、無負荷時の電圧（開路電圧）は、供給ガス組成と温度、圧力によって変化することが分かっている。従って、その電圧は以下の式で表すことができるものとする。

$$V = E_{eff} - R_p \cdot J \qquad (3\text{-}3)$$

ここで　E_{eff}：ネルンストロス分を含む実効開路電圧

R_p　：ＭＣＦＣ単セル全体の実効内部抵抗（一定値）

J　：負荷電流密度

本式は(2-9)式を変形したものと考えることができる。アノード反応過電圧η_a、カソード反応過電圧η_cと内部抵抗過電圧η_{iR}は全て一定値R_pに含まれていることになる。電流密度Ｊは、電池内部が一様な温度であるとしても実際の電池では発電にともなうガス組成変化により、電池内ガス流れ方向に分布があるものと考えられるが、本モデルでは集中定数系として電池内部で一様なものと想定した。また、発電にともなうネルンストロスΔE_{Ne}（(2-9)式）分については、開路電圧Ｅに繰り込まれるものと見なし、ガス成分各々について供給（入口側）ガス組成と排出（出口側）ガス組成（燃料ガスについてはそれぞれの温度に対応するシフト反応の平衡組成）をもとにネルンストの式（(2-8)式）による出入口それぞれの起電力の平均値をとり、実効開路電圧E_{eff}とした。

今回適用したR_pの値は１１１μm^2／Ｓであり、これは０．１０１３ＭＰａ｛１ａｔｍ｝、９２３Ｋにおいて天然ガス改質ガスを用いた場合のセル電圧が８００ｍＶ（U_F＝０．８、Uox＝０．３、Ｊ＝１５００Ａ／m^2時）となる性能に相当する。この値は現状の最高セルレベル（同一条件でのセル端子電圧は約７８０ｍＶ）よりわずかに高い値である。また、この値は国の開発計画のなかで、圧力条件が「常圧または加圧」とされてはいるものの、１００ｋＷ級スタックの目標特性として掲げられたものである。

燃料電池の電圧算出モデルとしてはこの他にＩＧＴ（米国ガス研究所）が提案した実験式がある[11]。この方法は基準条件からの運転条件の**ずれ**に対応する電圧変化量を、温度

・圧力・ガス組成・電流密度それぞれについてあらかじめ実験的に求め、任意の運転条件における電池電圧を、基準条件における基準電圧をもとに予測するものである。両方式にはそれぞれ一長一短があり、通常の運転範囲では、R_p方式は電流密度やガス組成変化に対して、またＩＧＴ方式は圧力や温度の変化に対して、セル電圧の計算値が実験値に比較的よく一致する。一方、両式のパラメータ値決定に際しては、R_p方式が実験データ１点（例えば任意の利用率、ガス組成、温度、圧力、電流による電圧データ１点）のみをもとにR_pの値を決めているのに対して、ＩＧＴ方式は数多くのデータ（燃料ガス組成変化、酸化剤ガス組成変化、圧力変化、温度変化、負荷電流変化によるそれぞれ数点ずつのデータ）をもとに、条件の影響度を決める係数を決定する必要がある。本検討では将来のＭＣＦＣ特性の予想開発レベルを簡便に記述できるR_p方式を用いることとした。

本方式の計算フローを図３．９に示す。入力条件は、流入するガスの圧力（P_i）、温度（T_i）、流量（F_i）、組成（M_i）、電池の負荷電流密度（Ｊ）、総電極面積（Ｓ）、実効内部抵抗（R_p）などである。計算ではまず、流入する燃料ガスの組成をその温度T_iのもとでシフト反応の平衡組成になるものとしてその組成を算出する。次に物質収支として、入力した電流値（Ｊ×Ｓ）に相当する反応ガス量をもとにアノード側とカソード側双方の各ガス種の増減を算出する。さらに出口温度（T_o）を計算機が自動的に仮定し、その温度における燃料排ガスのシフト反応の平衡組成（M_o）を算出する。T_oは燃料側と酸化剤側で同一と仮定した。これらの結果をもとに、ネルンストの式（(2-8)式）によって出入口の起電力の平均値である実効開路電圧E_{eff}を求め、(3-3)式によって端子電圧を算出した。電池の温度にはT_iとT_oの平均値を用いた。熱収支では、得られた電圧から出力電力がわかるので、供給された燃料ガスと酸化剤ガスによる全入力エンタルピーから出力電力を差し引いた残りのエンタルピーが、全て排出ガスによって持ち去られるものと考え、まず、仮定したT_oにおける排出ガスのエンタルピーが残りのエンタルピーに一致するかをチェックした。一致した場合に計算を終了とし、不一致の場合にはT_oを設定し直して、燃料排ガスのシフト反応の平衡組成計算から計算をやり直して、一致するまで繰り返した。

(b) ＭＣＦＣモデルと実特性との比較

R_pモデルによる単セル特性計算結果については、等温条件としてすでに図２．８、図２．９、図２．１１で実特性に比較して示した。電流－電圧特性を示した図２．８では実測値と計算値が直線的に変化し、非常に良く一致していることがわかる。また、本図では同

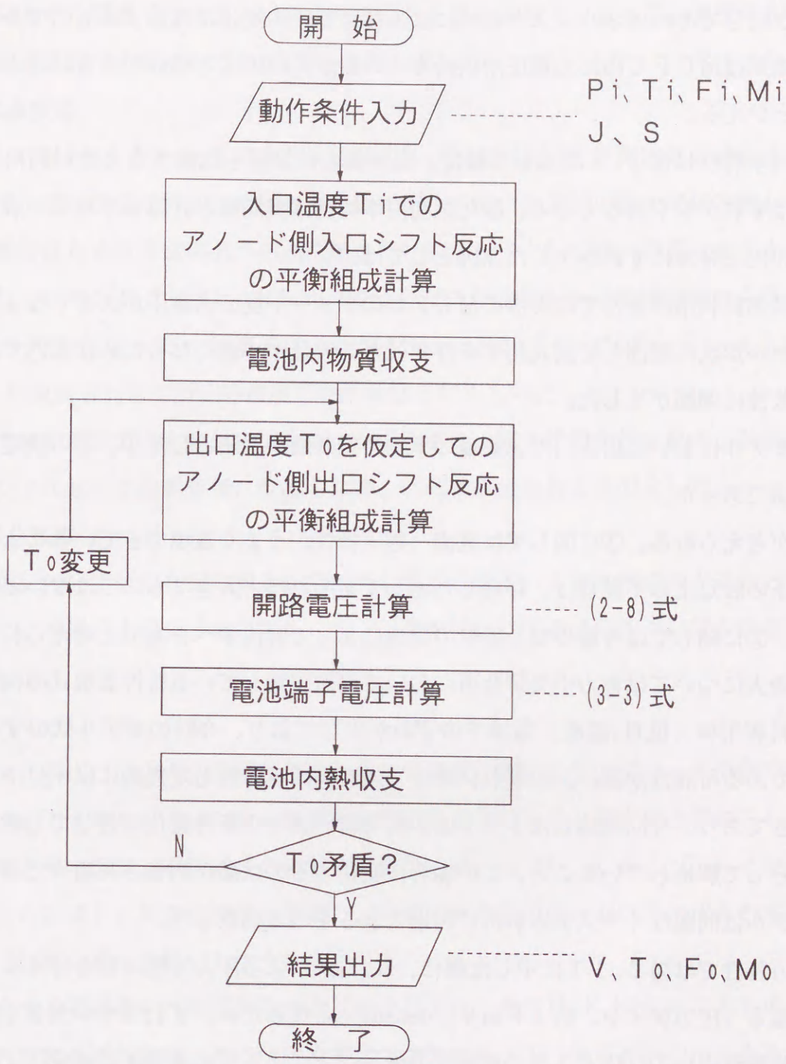


図３．９　ＭＣＦＣ特性モデルの計算フロー

時にガス組成による変化も示しているが、これも良く一致している。R_p式によるモデルは組成変化に対しても有効なモデルということができる。R_pモデルによる電圧変化は電流値が同じであればネルンストの式による開路電圧の変化に起因するものであることから、この結果はＭＣＦＣの出力電圧が供給ガスの組成に起因する部分が大きいことを示唆しているといえる。

利用率特性は図２．９に示した様に、実測値と計算値を比較すると燃料利用率特性に関しては**ずれ**がややあるものの、酸化剤利用率特性は実測値と計算値が良く一致している。燃料利用率特性に**ずれ**が生じた原因としては、

①高燃料利用率条件では実際のＭＣＦＣのアノード反応過電圧が大きくなった。

②セル形状に起因して高利用率条件ではガス流量が小さくなるために面内でのガスの分散性に問題が生じた。

③モデルにおいて出入口ガス組成の平均を実効開路電圧としたが、この設定方法が不適切であった。

などが考えられる。③に関しては電流－電圧特性がうまく表現できていることから実効開路電圧の設定上の不具合は、存在したとしてもそれほど大きなものではないと推定できる。また、②に関しては今後のセル形状の改良によって解決すべきものと考えられる。①の過電圧増大については電力中央研究所において別途実施している特性表現式の検討[12]でも、高燃料利用率（低H_2濃度）領域での**ずれ**が生じており、今回のモデル式の**ずれ**の原因と同じである可能性が高い。いずれにせよ、燃料利用率特性も定性的には十分モデル式で表現できており、今回実施したシステム解析では、種々の条件変化に対しても燃料利用率を一定として解析していること、この場合に変化するのは酸化剤側の利用率であることから本モデルは問題なくシステム解析に利用できるものと判断した。

圧力特性では図２．１１に示した様に、R_p方式による圧力特性の傾きはネルンスト式による傾き（圧力ゲイン、約４６ｍＶ／decade）となるため、**ずれ**はやや大きくなる。これは電解質液中への反応ガス種の溶解度の増加などによる反応過電圧の減少によるものと推定される。しかし、現状のセルの圧力ゲインはセル毎に異なっており、圧力ゲインは電解質の物性ばかりではなくセル構造にも密接に関係しているものと推定される。将来の最終的な圧力ゲインが明確になっていない現状では、本R_p方式ではシステム解析結果の絶対値は圧力特性が実際からずれる可能性はあるものの、定性的な特性は十分表現されており、システム解析には本R_p方式が十分適用できるものと判断した。

なお、温度特性についてはR_pの温度変化を知る必要があるが、これも現状ではセル毎に温度による電圧への影響度が異なり、将来的な特性が不明確なことから、今回のシステム解析では電池平均温度（ガス出入口の平均温度）を９２３Ｋ一定として、温度の影響がセル電圧に反映されない様にしてR_p方式を適用した。

(c) 天然ガス改質器

天然ガス（CH_4）からH_2を生成する反応はCH_4の水蒸気改質（(2-5)式の逆反応）に基づくもので、吸熱反応である。今回の改質器モデルでは、改質反応部と燃焼器部から構成され、燃焼器部から改質反応部への熱交換が行われるものとして熱・物質収支をとった。

反応部では、天然ガスとH_2O（水蒸気）の混合ガスが供給され、燃焼器部から供給されたエンタルピーによって、最終的に、改質反応（(2-5)式の逆反応）とシフト反応（(2-4)式）が改質管内部で所定の温度で平衡状態となるものとした。

燃焼器部では可燃性ガスと空気の混合ガスが供給され、完全燃焼が行われて、改質反応に必要なエンタルピーを改質管側に受渡した後、外部に排出されるものとした。

(d) 石炭ガス化装置

石炭ガス化については現在電力用として開発が進められている噴流床式のガス化方式をモデルとした。石炭の主成分である炭素（Ｃ）は基本的に以下の式に基づいてＣＯを生成するものとした。

$$C + 1/2\ O_2 = CO \qquad (3\text{-}4)$$

また、ガス化炉出口でのガス組成は所定のガス化温度に対応してアプローチ温度を考慮してシフト反応とメタネーション反応が平衡状態にあるものとし、石炭に含まれるＣ以外の主成分であるＨとＯは、平衡組成に合致する様に、H_2O、H_2、CO_2、CH_4に分配されるものとした。また、炭素転換率も考慮し、供給された石炭の一部はガス化されずに固体炭素として外部に排出されてしまうものとした。

石炭が含有する不純物の代表であるＳとＮはそれぞれ、全てH_2SとN_2になるものと仮定した。それ以外の不純物は、全て所定の温度で排出される灰（スラグ）の中に含まれるものとした。石炭の性状については、発熱量、工業分析値、元素分析値などを用いた。

石炭ガス精製装置は、既存技術の組み合わせである低温湿式を対象として、石炭ガスに含まれる微量不純物は全て除去されるものとし、そのプロセスに必要な加熱、冷却などの操作を行うだけのプロセスとし、不純物除去にともなう反応は、簡略化のため考慮しなかった。

(e) 回転機器

コンプレッサやブロアなどの圧縮系に関しては、機器の断熱圧縮効率を指定し、所定の圧力まで圧縮するための所要動力を外界から加えられるものとした。

タービンなどの膨張系に関しても、機器の断熱膨張効率を指定し、タービンに入ったガスが背圧まで膨張する時に外界に仕事をし、排出ガスは仕事（動力）分を差し引いたエンタルピーを持って排出されるものとした。

(f) その他

その他の構成機器としては、熱交換器、ボイラ、気水分離器などがあるが、いずれもそれぞれ熱・物質収支が成り立つ様にモデル化した。

(2) システム解析手法

ＭＣＦＣ発電システムは、これまでにモデルを示した各種構成機器の多数の組み合わせによって成り立っている。システム解析計算では、実システムと同じ様に、構成機器毎にサブプログラムを作成し、それらを組み合わせるメインプログラムによって、全体の効率解析を行えるものとした。

(a) 個々の機器プログラム

構成機器個々のサブプログラムでは、上流から流入する流体の条件（温度、圧力、流量、組成）、機器の仕様・性能、操作条件を入力データとし、下流へ流出する流体の状態（温度、圧力、流量、組成）、機器特性、操作結果として得られた機器パラメータを出力データとしている。入出力データの具体例（付録１参照）をＭＣＦＣモデルについて示せば、入力データに関しては、上流から流入する流体の条件は、供給される燃料ガスと酸化剤ガスの温度、圧力、流量、組成であり、機器の仕様・性能は電極面積や性能を規定する実効内部抵抗などであり、操作条件は電流密度になる。出力データに関しては、下流へ流出する流体の状態は排出される燃料ガス酸化剤ガスの温度、圧力、流量、組成であり、機器特性は電池電圧であり、操作結果として得られた機器パラメータはガス利用率などになる。

個別機器の入出力データ数はＭＣＦＣモデルの場合、入力１５データ（うち流路データは２流路分８データ、機器データは７データ）で、出力１４データ（うち流路データは２流路分８データ、機器データは６データ）である。ただし、流体の状態を表す流路データのうち組成データに関しては対象とする組成の数だけの複数のデータが必要になりデータ数が増える。通常は１０種以上の組成を扱っている。なお、機器データの入力に関しては

解析上問題にならない場合には入力を省くことによってデフォルト値が与えられる様になっている。

(b) システム全体の解析プログラム

機器を組み合わせて全体のシステムを解析するメインプログラムでは、複数の機器を上流から下流に接続するための情報とシステムの外部から流入する流体の条件（温度、圧力、流量、組成）を入力データとし、システム内の各機器の特性、機器パラメータ、各流路における流体の状態（温度、圧力、流量、組成）を出力データとしている。計算の流れとしては、例えば図３．１０(a)の様な単純なカスケードな構成のシステムでは、上流側の機器１から順に下流側の機器へと計算が進行する。この場合、機器１の出力データである流路２の排出流体の状態値はそのまま機器２の入力データである流入流体の状態値として用いられることになる。これに対して燃料電池システムの様に、ガスリサイクルがあったり熱交換器を多用する様なシステムでは繰り返し計算を行う必要が生じる。例えば図３．１０(b)の様なリサイクルを含む構成のシステム計算手順は、まずリサイクル流路５を、切断された流路と仮想し、流路５ａの流体の状態値を仮定して機器１の計算を行う。その後、順次下流側機器の計算を行い、機器３の計算結果として得られた流路５ｂの状態値を

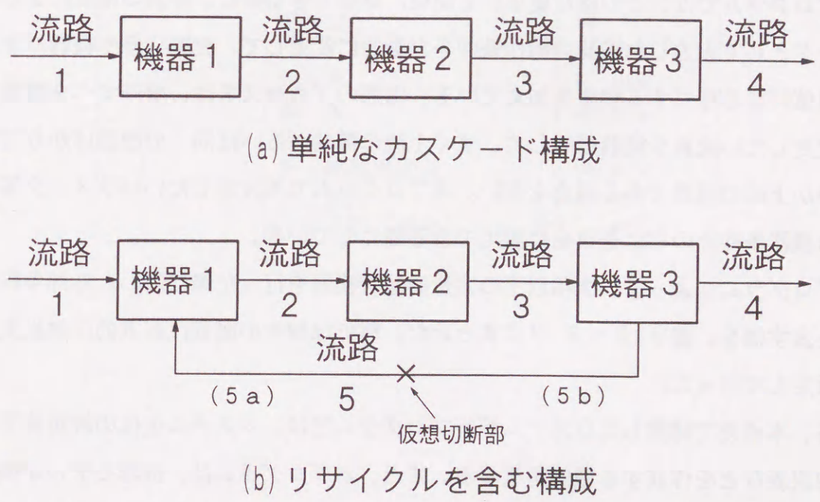


図３．１０　システム構成の違いによる計算手順の違い

最初に仮定した値と比較し、それらの差が許容値以下の場合に計算を終了、許容値以上の場合には５ｂの値を５ａの値として再度機器１の計算を行い、この手順を流路５での差が許容値以下になるまで繰り返し実施する。今回作成したプログラムでは、切断すべき流路を自動的に判断している。

全体システムとしての入出力データ数は構成機器の種類、数、その接続状況によって変わるが、基本的に、外部から流入する流体の条件と構成機器の仕様・操作条件が入力データとなる。また、出力データはシステム内の各流路における流体の状態値と各機器の特性・機器パラメータである。後述するシステム解析においては、天然ガス利用システムの場合、２１の機器を用いて解析した。流路数に関しては入力データに対応する外部からの流入流路数が３、出力データに対応する内部での接続に用いた流路数は３２であった。機器仕様・操作条件としての入力データ数は５３、特性・機器パラメータとしての出力データ数は３６であった。また、石炭利用システムの場合には、６２の機器を用いて解析した。流路に関しては入力データに対応する流入流路数が８、出力データに対応する内部接続流路数が８８であった。機器仕様・操作条件としての入力データ数は１３１、特性・機器パラメータとしての出力データ数は７６であった。

燃料電池システムの様な化学プロセスでは、特定流路の状態や、特定機器の性能またはパラメータを所定の値とする様に、操作条件を合わせることが要求される場合が多い。メインプログラムでは、この様な要求にも簡便に対応できる様に、特別の指定によって、一度データとして入力した機器の操作条件を自動的に変更して、流路状態や機器パラメータが目標値になる様にする機能を加えている。実際のプロセスでは、操作すべき機器は、状態を変更したい流路や機器に対して、すぐ上流の機器あるいは同一の機器ばかりでなく、いくつか上流の機器である場合も多い。本プログラムでも設定したいパラメータ等と操作すべき機器条件との対応を自由に設定できる様にしている。

本プログラムによって、次項以下の定量的解析検討を行った際に用いた外部条件や機器特性を表す値を、表３．２～３．３にまとめた。解析は個々の機器は基本的に熱損失がないもの仮定して行った。

なお、本研究で開発したシステム解析プログラムでは、システム全体の解析終了後、効率の内訳表などを作成する機能を有する。また、本プログラムは、機器モデルが揃っていればＭＣＦＣに限定されずに、種々のシステム構成に対して、入力データの変更のみで柔軟に対応可能である。本プログラムは、将来的な発電システムの効率解析に有用である。

表３．２　システム構成検討に用いた周囲条件

環境条件	外気温度			278 K
	圧力			1.013 Pa
	空　気	組成	O_2	20.7 v%
			N_2	77.9 v%
			H_2O	1.4 v%
燃料性状	天然ガス	発熱量		1003 kJ/mol
		組成	CH_4	89.38 v%
			C_2H_6	5.92 v%
			C_3H_8	3.21 v%
			C_4H_{10}	1.39 v%
			C_5H_{12}	0.07 v%
			N_2	0.03 v%
	石　炭	発熱量		1644 kJ/kg
		表面水分		13 wt%
		工業分析	固有水分	4.6 wt%
			固定炭素	43.7 wt%
			揮発分	42.1 wt%
			灰分	9.6 wt%
			合計（恒湿炭）	100 wt%
		全硫黄分		1 wt%
		全フッ素分		38 mg/kg
		全塩素分		95 mg/kg
		燃料比		1.04
		元素分析	C	71.8 wt%
			H	5.6 wt%
			N	1.39 wt%
			O	10.3 wt%
			燃料性硫黄	0.96 wt%
			灰分	9.95 wt%
			合計（無水）	100 wt%

表３．３　システム構成検討に用いた機器条件

天然ガス改質器	改質温度	1193	K
	Ｓ／Ｃ	3	
石炭ガス化器	原料ｽﾗﾘｰ濃度	67.7	wt%
	ガス化温度	1633	K
	ガス化圧力	4.51	MPa
	炭素転換率	99.5	%
	ｼﾌﾄ反応ｱﾌﾟﾛｰﾁ温度	-100	degree
	ﾒﾀﾈｰｼｮﾝ反応ｱﾌﾟﾛｰﾁ温度	-150	degree
	ガス冷却器出口温度	1036	K
石炭ガス精製装置	出口温度	723	K
	出口圧力	3.92	MPa
酸素ﾌﾟﾗﾝﾄ	第１段圧縮圧力	0.44	MPa
ＭＣＦＣ	燃料利用率（天然ｶﾞｽｼｽﾃﾑ）	80	%
	〃　（石炭ｼｽﾃﾑ、ﾜﾝﾊﾟｽ）	85	%
	電流密度	1500	A/m^2
	入口ｶﾞｽ温度（天然ｶﾞｽｼｽﾃﾑ, A/C）	873	K
	（石炭ｼｽﾃﾑ, An）	893	K
	（石炭ｼｽﾃﾑ, Ca）	約873	K(調整用)
	出口ｶﾞｽ温度（An/Ca共）	973	K
	実効内部抵抗	111	μm^2/S
	圧損（An/Ca共）	9.8	kPa
天然ｶﾞｽ圧縮機	断熱効率	75	%
蒸気サイクル（石炭利用ｼｽﾃﾑ）	主蒸気温度	811	K
	主蒸気圧力	16.7	MPa
	再熱蒸気温度	811	K
	再熱蒸気圧力	1.57	MPa
	低圧蒸気圧力	0.88	MPa
	復水器圧力	4.9	kPa
	蒸気ﾀｰﾋﾞﾝ断熱効率	87	%
空気圧縮機	断熱効率	85	%
ﾊﾟﾜｰﾀｰﾋﾞﾝ	断熱効率	91	%
ｱﾉｰﾄﾞﾌﾞﾛｱ	断熱効率	80	%
	揚程（天然ｶﾞｽｼｽﾃﾑ）	108	kPa
	〃　（石炭ｼｽﾃﾑ）	9.8	kPa
ｶｿｰﾄﾞﾌﾞﾛｱ	断熱効率	85	%
	揚程（天然ｶﾞｽｼｽﾃﾑ）	9.8	kPa
	〃　（石炭ｼｽﾃﾑ）	14.7	kPa
ﾀｰﾋﾞﾝ圧縮機	ﾀｰﾋﾞﾝ断熱効率（天然ｶﾞｽｼｽﾃﾑ）	88.2	%
	〃　（石炭ｼｽﾃﾑ）	91	%
	ﾀｰﾋﾞﾝ背圧（天然ｶﾞｽｼｽﾃﾑ）	105	kPa
	〃　（石炭ｼｽﾃﾑ）	106	kPa
	圧縮機断熱効率（天然ｶﾞｽｼｽﾃﾑ）	85	%
	〃　（石炭ｼｽﾃﾑ）	89	%
発電機	効率（天然ｶﾞｽｼｽﾃﾑ）	95	%
	〃　（石炭ｼｽﾃﾑ）	98.5	%
電動機	効率	95	%
ｲﾝﾊﾞｰﾀ	変換効率	98	%

(3) ＣＯ$_2$供給方式の検討

ＭＣＦＣ発電システムにＣＯ$_2$を供給する方式について、構成が単純となる天然ガス利用システムを対象として、ＭＣＦＣ発電システム内部の燃料電池サブシステム内でＣＯ$_2$リサイクルする方式と、既設天然ガスコンバインドサイクルの排ガスを利用する方式との比較検討を行った。

ＣＯ$_2$リサイクル方式では、アノード排出ガスは一度冷却してガス中に含まれる水分をある程度回収した後、ガス中に残った未反応の可燃成分は天然ガス改質器の燃焼器側で燃焼されてから、ＭＣＦＣカソード側に供給されるものとした。

既設火力との組み合わせ方式では、コンバインドサイクル火力の排出ガス中のＣＯ$_2$濃度を約３．２％、Ｏ$_2$濃度を約１３．８％とし、この排出ガスが直接ＭＣＦＣシステムに供給されるものとした。ただし、ＣＯ$_2$とＯ$_2$の比率が理論比から大幅にずれているため、電池冷却方式としては、ＣＯ$_2$不足を生じずに電池温度条件を満足できる熱交換器方式を適用した。これにともない、ＣＯ$_2$リサイクル方式も同じ冷却方式で比較した。

発電効率の計算結果を図３．１１に比較して示す。熱交換器による電池冷却方式を適用しているため付加発電分はなく、発電はＭＣＦＣ本体からのみとなった。また、所内動力

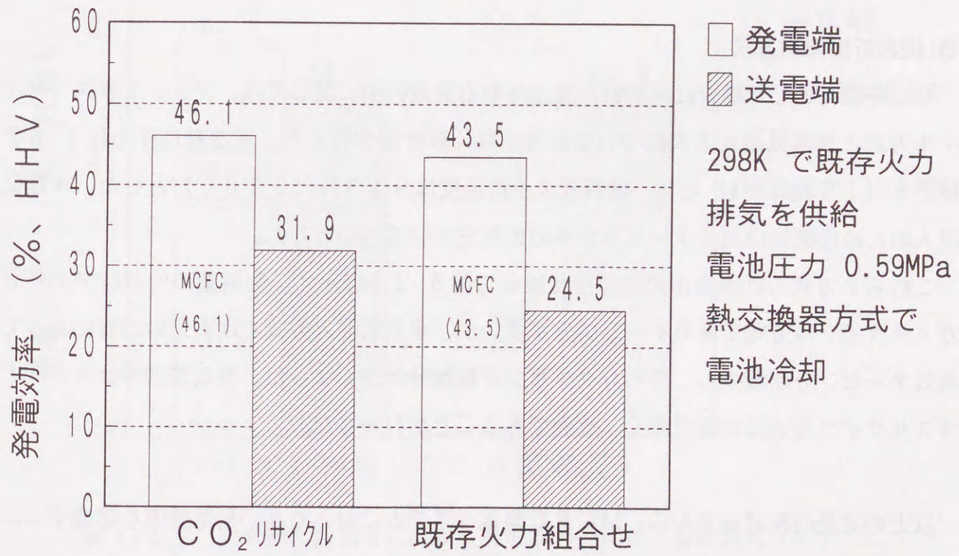


図３．１１　ＣＯ$_2$供給方式による発電効率の比較（天然ガス利用システム）

が大きく、送電端効率は両者とも高くはならなかったが、CO_2リサイクルを適用したＭＣＦＣ発電システムの場合の方が、約７．４％送電端効率が高くなった。ＭＣＦＣ発電システムでのCO_2の供給にはCO_2のリサイクルが効率的にも有利であるといえる。

(4) 電池入口ガス温度調整／冷却方式の検討

ＭＣＦＣへの供給ガス温度調整とＭＣＦＣからの除熱による温度制御は、これまで述べてきた様に相互に関連したものである。ここではこれらを同時に達成する方式として、カソードガスリサイクル方式、熱交換器方式、冷却媒体方式の３方式を取り上げて、定量的に比較検討した。

供給燃料は天然ガスとし、冷却媒体方式については、電池酸化剤ガスの入口温度調整に熱交換器を併用する方式とした。また、冷却媒体方式を除いて電池入口ガス温度の調整と電池冷却を同時に達成するためには、コンプレッサからの供給空気量も同時に変化させて調整した。

３方式の発電効率の計算結果の比較を図３．１２に示す。本結果から分かる様に、３方式の内では、カソードガスリサイクル方式が発電端効率が高く、かつ所内動力も少なく最も高い送電端効率を示し、有利であることがわかった。

(5) 炭素析出抑制方式

石炭を燃料とした場合に可能性が懸念される炭素析出に関しては、アノードガスリサイクル方式と水蒸気混入方式について定量的な比較検討を行った。電池動作圧力は１．５７ＭＰａ｛１６kg/cm²A｝とし、燃料ガス供給温度は９４３Ｋ｛６２０℃｝とした。水蒸気混入のための蒸気は高圧タービンからの抽気を用いるものとした。

これら２方式の効率算出の結果を比較して図３．１３に示す。発電量の内訳はアノードガスリサイクル方式で蒸気タービン分が多いが、水蒸気混入方式では蒸気の消費によって蒸気タービン分が減少し、その分タービン圧縮機分が多くなった。発電端効率はアノードガスリサイクル方式が若干高く、有利であることがわかった。

以上の定量的検討結果から、ＭＣＦＣ発電システムにおいて高い発電効率を達成するためには、

① カソード反応に必要なCO_2をアノード排ガスから供給する「炭酸ガスリサイクル」

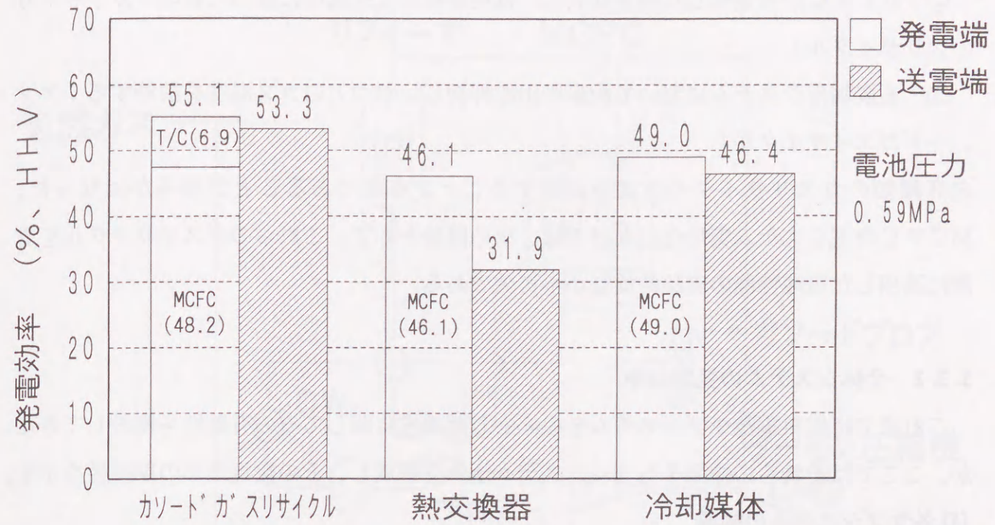


図３．１２　スタック冷却方式による発電効率の比較（天然ガス利用システム）

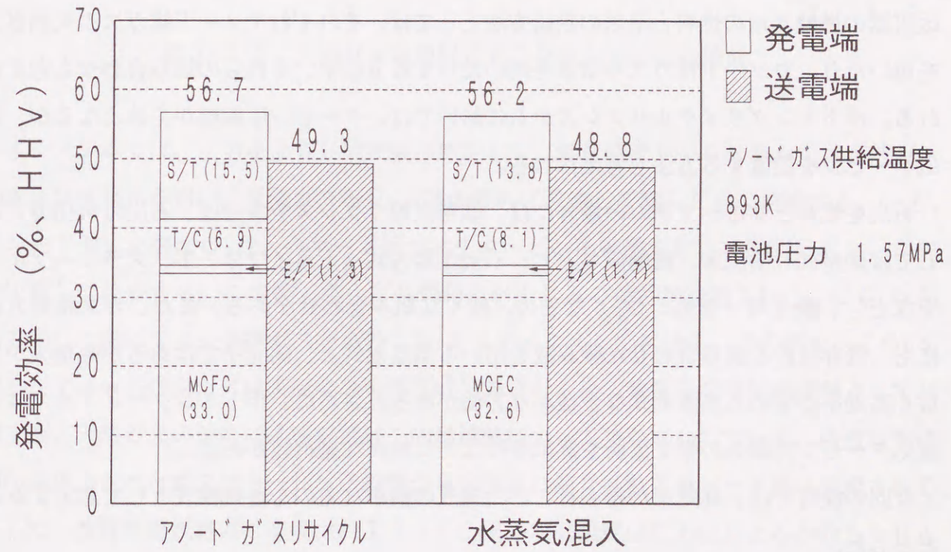


図３．１３　炭素析出抑制方式による発電効率の比較（石炭利用システム）

② ＭＣＦＣから発生した熱を除去し、電池運転温度を適切に保つための「カソードガスリサイクル」

③ 石炭利用システムにおいて炭素析出を抑制し、かつ入口ガス温度を調節する「アノードガスリサイクル」

の３種類のガスリサイクル方式を適用することが有効であることが明らかとなった。ＭＣＦＣ発電システム実用化に向けては、次の段階として、これらのガスリサイクルを実際に適用した電池性能の実験的検証が不可欠である。

3.3.2 全体システムの発電効率

これまでに燃料電池サブシステムを中心とした構成に関してその有効性を検討してきたが、ここではそれらの結果をもとにシステム全体を構成し、その発電効率の期待値を示す。

(1) 各サブシステムの構成

燃料電池サブシステム以外のサブシステムにおける主要機器の構成も様々なものがあり、その特徴も一長一短がある。

天然ガスを利用するシステムの場合には、燃料供給サブシステムにおいては、天然ガス改質器の燃焼器用の燃料と空気の供給方法としては、それぞれアノード排ガスや天然ガスを用いたり、カソード排ガスや空気を用いたりする方法や、それらの組み合わせも考えられる。ボトミングサイクルサブシステムにおいては、タービン圧縮機が主体となるが、蒸気タービンを設置する方法も考えられる。

石炭を燃料とするシステムの場合には、燃料供給サブシステムでは、石炭ガス化方式としては炉型式（噴流床、流動床など）、石炭供給方式（ドライフィード、スラリーフィードなど）、酸化剤（空気、O_2）などの、様々な組み合わせがある。また、ガス精製方式にも、既存技術を組み合わせた吸収液を用いる低温湿式と、開発中ではあるが熱損失が少なく高効率が望める高温乾式など様々な方法がある。さらに、ボトミングサイクルでは、蒸気タービン用蒸気の発生箇所や蒸気条件などに様々な選択肢がある。

今回の検討では、高効率が得られ、かつ構成の簡単なものを基準構成として選定することとした。

(2) 天然ガス利用発電システム

天然ガス利用システムの効率検討対象としたシステムの全体構成を図３．１４に示す。

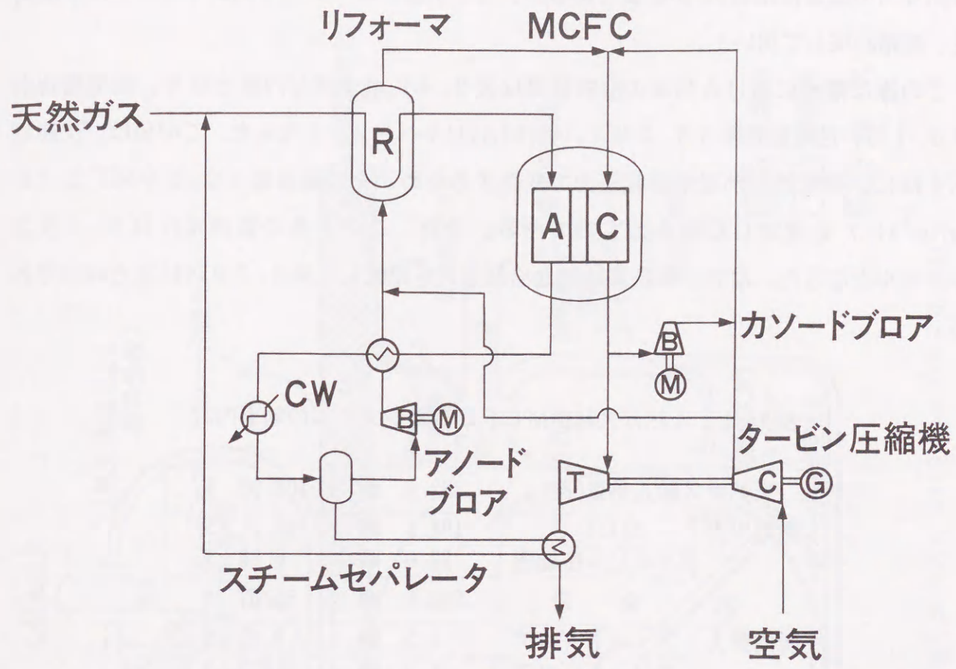


図３．１４　天然ガス利用ＭＣＦＣ発電システムの構成

本システムでは、出力を２００MW級と想定した。燃料供給サブシステムでは天然ガスの水蒸気改質器を用い、天然ガスをH_2主体の燃料に改造してＭＣＦＣに供給する。一方、カソード側に必要なO_2は、カソード排ガスをタービン圧縮機を用いて動力回収し、空気を圧縮して供給する。この際、さらに余剰動力が生じるので付加発電も行う。CO_2は前節で示した様にアノード排ガスからのCO_2をリサイクルして用いる。この場合、CO_2を含んだアノード排出ガスは未反応の可燃性成分も含むため、改質器の燃焼用燃料として利用する。天然ガスの改質に必要な熱はこの燃焼熱によってまかなわれている。改質器燃焼側から排出されたガスはタービン圧縮機からの空気に混合されてカソード側に供給される。ここで、改質器燃焼排ガス温度は約７００Ｋ、圧縮空気温度は圧力にもよるが約５００ＫとＭＣＦＣの作動温度に対して低温であるため、カソードガスリサイクルにより、高温のカソード側排出ガスを一部混合して適切な温度に調整される。また、同時に電池の発生熱もカソードガスリサイクルによって除去され、ＭＣＦＣ温度が一定に制御される。なお、

天然ガスの改質にはH_2Oが必要であるが、この水源にはアノード側から発生した水蒸気を、凝縮回収して用いる。

この様な構成における効率の解析結果は表３．４に示す様な内訳となり、発電端効率５５．１％、送電端効率５３．４％（いずれもＨＨＶベース）となった。この値は、次節で示す様に、発電効率が電池運転圧力で変化するため、その最適値（０．５９ＭＰａ｛６ kg/cm²A｝）を選定した場合のものである。また、このときの電池電圧は０．７６２Ｖ／セルとなった。なお、本結果は電池冷却方式を比較した図３．１２の結果と同一である。

表３．４　天然ガス利用ＭＣＦＣ発電システムの効率内訳

天然ガス総入熱量(HHV)		382.8 MW	100.00 %
発電出力	ＭＣＦＣ	184.6 MW	48.21 %
	タービン圧縮機	22.0 MW	6.86 %
	合　計	206.6 MW	55.07 %
所内動力	アノードブロア	1.5 MW	0.40 %
	カソードブロア	4.3 MW	1.12 %
	天然ガス圧縮機	0.6 MW	0.16 %
	水ポンプ	0.2 MW	0.04 %
	合　計	6.6 MW	1.72 %
送電端出力		200.0 MW	53.35 %

この場合のシステム内部でのエネルギー流れを図３．１５に示す。図からわかる様に、単純なカスケードな流れでなく、ガスリサイクルなどに起因するエネルギーのリサイクルなどが包含されており、本章の始めに示したサブシステムによる効率解析結果に比較して、より厳密で複雑なエネルギー流れとなっている。本図からＭＣＦＣ部分においては、システムに入力されるエネルギーに比較して約３．５倍ものエネルギーが流通しており、その半分以上がカソードガスリサイクルによるものであることがわかる。また、ＭＣＦＣによる発電効率はサブシステム計算による結果と一致するものの、アノードガス冷却器からの冷却水損失などが大きく、ボトミングサイクルによる付加発電は期待されるほど大きくなかったことがわかる。

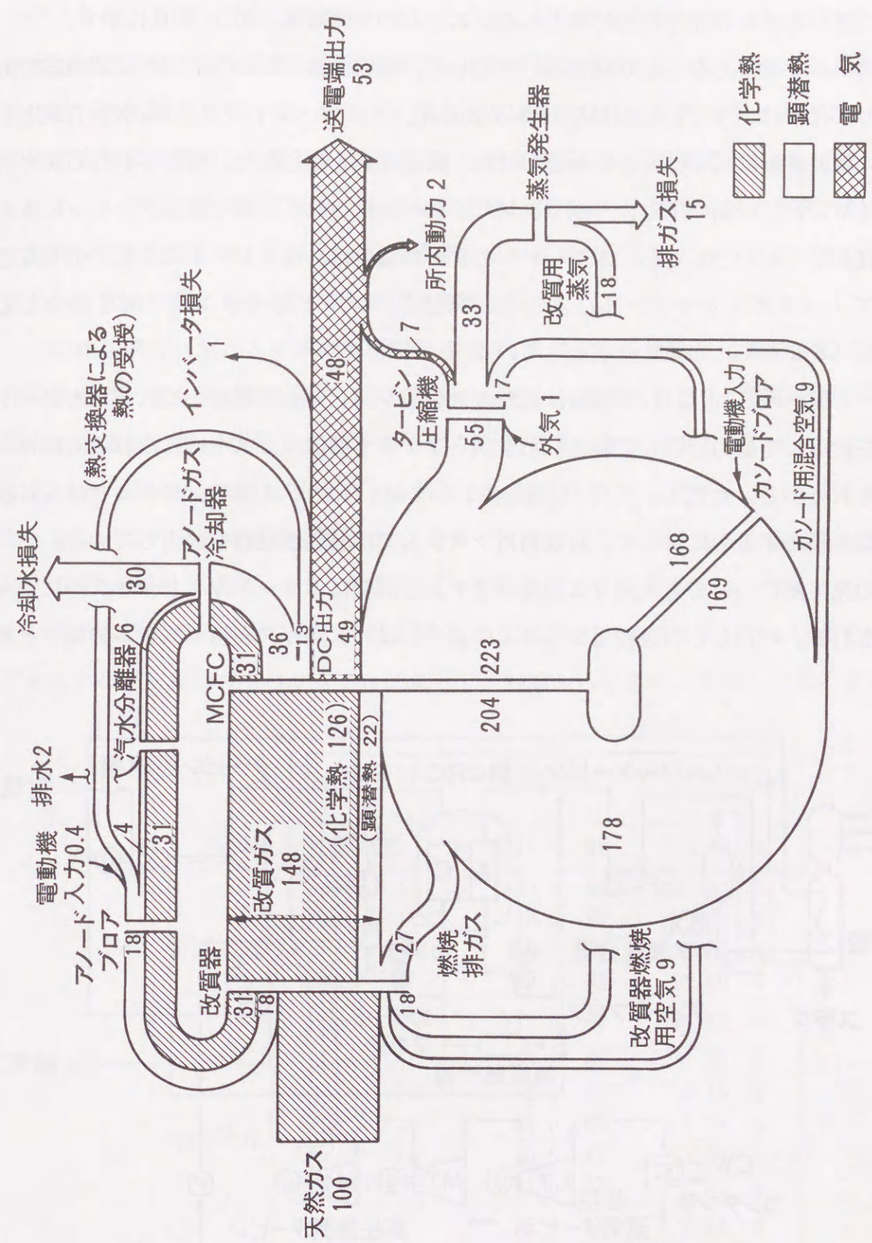


図３．１５　天然ガス利用ＭＣＦＣ発電システムにおけるエネルギーの流れ

(3) 石炭利用発電システム

石炭利用システムの効率検討対象としたシステムの全体構成を図３．１６に示す。

本システムでは出力を５００MW級と想定した。燃料供給サブシステムの主要機器である石炭ガス化炉は、すでに実証経験がある噴流式、スラリーフィード、O_2吹き方式とした。ガス精製装置は既存技術を組み合わせた、低温湿式を選定した。精製された石炭ガスの圧力はＭＣＦＣの動作圧力より高く、ＭＣＦＣへ供給される前段で膨張タービンによる動力回収を行うものとしたが、本タービンの排ガス温度は、５００～７００Ｋと低くなるため、アノードガスリサイクルによって、高温のアノード排出ガスの一部を混合して８９３Ｋ｛６２０℃｝の供給温度としている。

カソード側へのO_2とCO_2の供給は天然ガス利用システムと同様に、それぞれカソード排ガスを利用して動力回収して製造した空気とアノード側排出ガス中に含まれる炭酸ガスが利用されている。ただし、CO_2の供給においては、天然ガス利用システムでは改質器の燃焼器を経由するのに対して、石炭利用システムでは触媒燃焼器を経由している。

電池の発生熱についても天然ガス利用システムと同様にカソードガスリサイクルによって除去される。ただし、石炭利用システムの場合には、天然ガス利用システムの場合と異

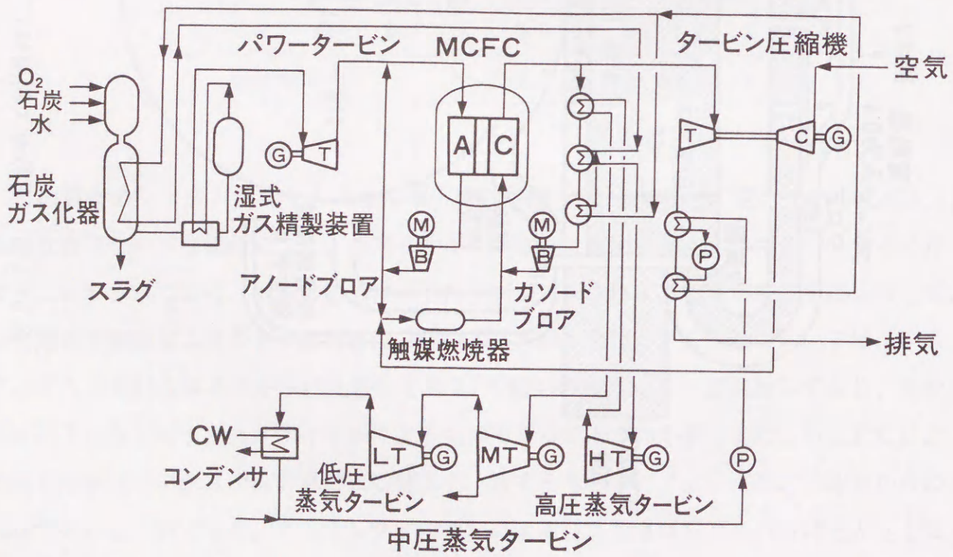


図３．１６　石炭利用ＭＣＦＣ発電システムの構成

なり、燃焼器側からのガス温度は約８７０Ｋとすでに適切な温度であることから、約９７０Ｋの高温のカソード側排出ガスはそのまま混合できない。従って、このリサイクルラインには熱交換器を設置し、ガス温度を８７０Ｋ程度まで冷却した後に触媒燃焼器からの供給ガスに混合している。カソード側の出入口温度はリサイクル率とコンプレッサからの供給空気流量の他、リサイクルラインでの熱交換量によって決定される。

ボトミングサイクルサブシステムでは、先述したカソード排ガスによるタービンでの動力回収や付加発電の他、石炭ガス化装置やカソードガスリサイクルラインでの余剰熱の回収蒸気を用いた蒸気タービンによる付加発電を行う。

この様な構成における効率の解析結果を表３．５に示す。発電にはＭＣＦＣやタービン圧縮機の他、複合発電を行っているパワータービン、蒸気タービンが寄与している。所内動力である回転機所要動力などを差し引くと、発電端効率は５６．７％、送電端効率は４９．３％（電池圧力約１．５７ＭＰａ｛１６kg/cm²A｝、ＨＨＶベース）の高い値となった。また、このときの電池電圧は０．７２３Ｖ／セルとなった。なお、本結果は炭素析出防止方式を検討した図３．１３の結果と同一である。

システム内部でのエネルギー流れを図３．１７に示す。本システムでもＭＣＦＣを流通するエネルギー量はガスリサイクルによって、外部からシステムに流入するエネルギー量

表３．５　石炭利用ＭＣＦＣ発電システムの効率内訳

石炭総入熱量(HHV)		1014.4 MW	100.00 %
発電出力	ＭＣＦＣ	335.1 MW	33.03 %
	パワータービン	13.6 MW	1.34 %
	タービン圧縮機	69.7 MW	6.87 %
	蒸気タービン	157.1 MW	15.49 %
	合　計	575.5 MW	56.73 %
所内動力	アノードブロア	0.9 MW	0.09 %
	カソードブロア	4.6 MW	0.45 %
	酸素プラント	43.0 MW	4.24 %
	スラリーポンプ	8.0 MW	0.79 %
	復水ポンプ	19.0 MW	1.87 %
	合　計	75.5 MW	7.44 %
送電端出力		500.0 MW	49.29 %

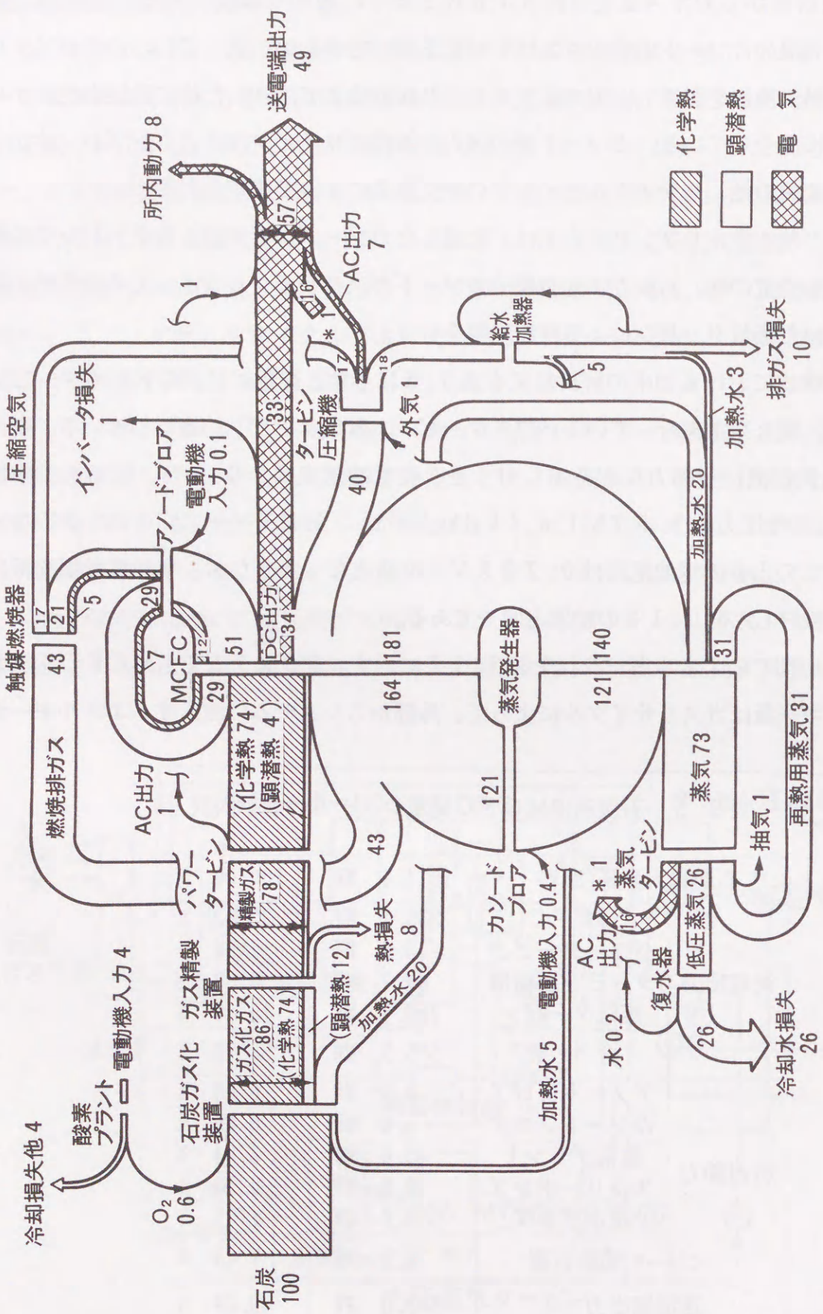


図３．１７　石炭利用ＭＣＦＣ発電システムにおけるエネルギーの流れ

に比較して約３倍となっている。本図での結果は、ボトミングサイクルによる付加発電量もサブシステムによる効率検討結果にほぼ一致しており、サブシステムによる検討結果に比較して最終的には所内動力分だけが異なるものとなった。

3.3.3　加圧運転条件の効果

前節では、天然ガスと石炭を利用したＭＣＦＣ発電システム全体での、発電効率について示し、それぞれ高い発電効率が得られることを明らかとしたが、この値は、ＭＣＦＣの運転条件の一つである、運転圧力を変化させて得られた最も高い値である。

電池サブシステムにおいてガスリサイクルを行わせるガスブロアの所要動力は、同じガス流量（モルベース）をリサイクルする場合、圧力が高い場合ほど少なくてすむ。これは、圧縮機の所要動力がその圧縮比に比例するためである。従って、所内動力となるブロア動力は、高圧の場合ほど小さくなり、発電効率の向上に寄与する。また、システムの加圧運転を行うとさらに、ＭＣＦＣの出力電圧が高くなることは、すでに述べたとおりであり、この点からも加圧運転は望ましい。さらに、加圧によって、ガスの体積が減少するため、構成機器の容量を減ずることもでき、設備設置面積や機器コストの低減も期待できる。

そこで、前節に示した、ＭＣＦＣ発電システムの構成を対象に、電池の運転圧力を変化させた場合のシステム全体としての発電効率の変化について検討した。

(1) 天然ガス利用システムの圧力特性

天然ガス利用システムにおける運転圧力による発電効率の解析結果を図３．１８に示す。図からわかる様に、天然ガス利用システムでは電池運転圧力が０．５９ＭＰａ｛６kg/cm²A｝で、最大の送電端効率５３．３％が得られた。

この内訳を詳しくみてみると、発電側では、ＭＣＦＣの発電効率は、低圧側で大きく変化しなかったにもかかわらず高圧側で大きく低下している。本図におけるＭＣＦＣ発電効率は燃料供給サブシステムの効率ε_{fps}と電池効率ε_{FC}との積に対応している。高圧条件になるに伴い天然ガス改質器の運転圧力も上昇し、(2-5)式の逆反応によるCH_4の改質反応が進みにくくなり、残留するCH_4濃度が高くなるためといえる。このため、改質器によって生産される電池反応に有用なH_2とＣＯの濃度が低下し、改質効率ε_{fps}が低下することになる。図には示さなかったが、セル端子電圧は圧力の増大に伴い、CH_4濃度の増加とともに若干の飽和傾向はあるものの全般的に上昇しており、電池効率ε_{FC}は増大している。従って、本ＭＣＦＣの効率が高圧で低下する原因は、電池効率の増大にも増して改

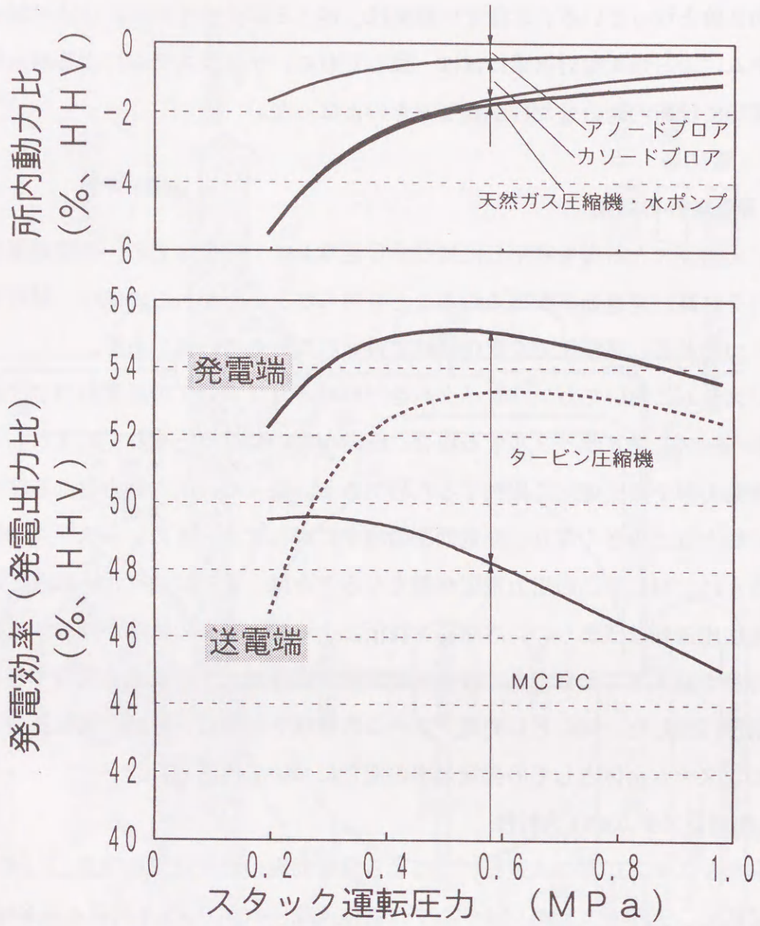


図３．１８　天然ガス利用ＭＣＦＣ発電システムの圧力による効率変化

質器効率の低下が大きいためと判断できる。また、タービン圧縮機による発電効率は低圧側では小さく、高圧側で大きい。これは、各圧力レベルでタービン側効率が圧縮機側効率より常に高いものと設定しているため、高圧側でその差分が大きく現れているためと考えることができる。以上から、全体の発電端効率は約０．５ＭＰａ程度に最大値を持つことになる。

さらに、所内動力側をみてみれば、所要動力はアノードブロア、カソードブロア、その他（天然ガス圧縮機、水ポンプ）であり、ブロア動力は低圧側で大きくその他は高圧側で

大きくなっていることがわかる。このうち、大きな比率を占めているのはカソードブロアであり、これによって全体の所要動力は低圧側で大きくなっている。カソードブロア動力が低圧側で大きいのは、低圧側で電池電圧が低いため発熱量が増え、電池温度保持のためにカソードガスリサイクル率が大きくなり、ブロアを流れる酸化剤ガス流量が増大するのが主要因となっている。また、電池圧損を９．８ｋＰａ一定としているため、低圧側でブロア圧縮比が大きくなることも所要動力を増大させる要因となっている。逆に高圧側でカソードガスリサイクル率が小さくなるのは、タービン圧縮機の圧縮機側の圧縮比が大きくなり圧縮空気の突出温度が高くなることと、改質ガス中の残CH_4量が多くなりアノード排出ガスの発熱量が高いため、改質器燃焼排ガス温度が高くカソードガスリサイクル部に流入するガス温度が高くなるため、カソードガスリサイクルによるカソード入り口温度維持の必要性が薄れるためということができる。アノードガスブロアについていえば、低圧側で所要動力が大きいのは、スチームセパレータの動作温度を一定と想定したため、回収されるドレン水量が低圧側で少なくなり、ブロアを流通するガス流量が増大するためと考えられる。その他の天然ガス圧縮機やポンプの所要動力が高圧側で多くなるのは必要なガスや水の揚程が圧力に応じて増大したからに他ならない。

以上から、全体としての送電端効率は低圧側の低下が発電端効率に比べて大きくなり、最大値は０．５９ＭＰａと発電端効率の最大値を示す圧力よりも高圧側にシフトしたことがわかる。

(2) 石炭利用システムの圧力特性

石炭利用システムにおける電池運転圧力による発電効率の解析結果を図３．１９に示す。石炭を燃料とするシステムの場合にも、発電効率は圧力に対して最適点を持ち、１．５７ＭＰａ｛１６kg/cm²A｝で４９．３％の送電端効率となった。

この内訳を詳しくみてみれば以下の様になる。まず発電側ではＭＣＦＣの発電効率は圧力の増大とともに増大し、特に低圧部での増大量が大きい。また、高圧部での増大量はあまり大きくなく、ほぼ一定ともいえる変化量である。本効率も天然ガス利用システムの場合と同様に燃料供給サブシステムの効率ε_{fps}と電池効率ε_{FC}との積に対応しており、この様な効率の変化は、天然ガス利用システムと同様に圧力増大に伴う石炭ガス化装置での残CH_4量の増大と、ＭＣＦＣ電圧の対数的な増加ならびに残CH_4による電圧上昇の飽和現象に起因するものと考えられる。天然ガス利用システムでは高圧部での効率が低下した

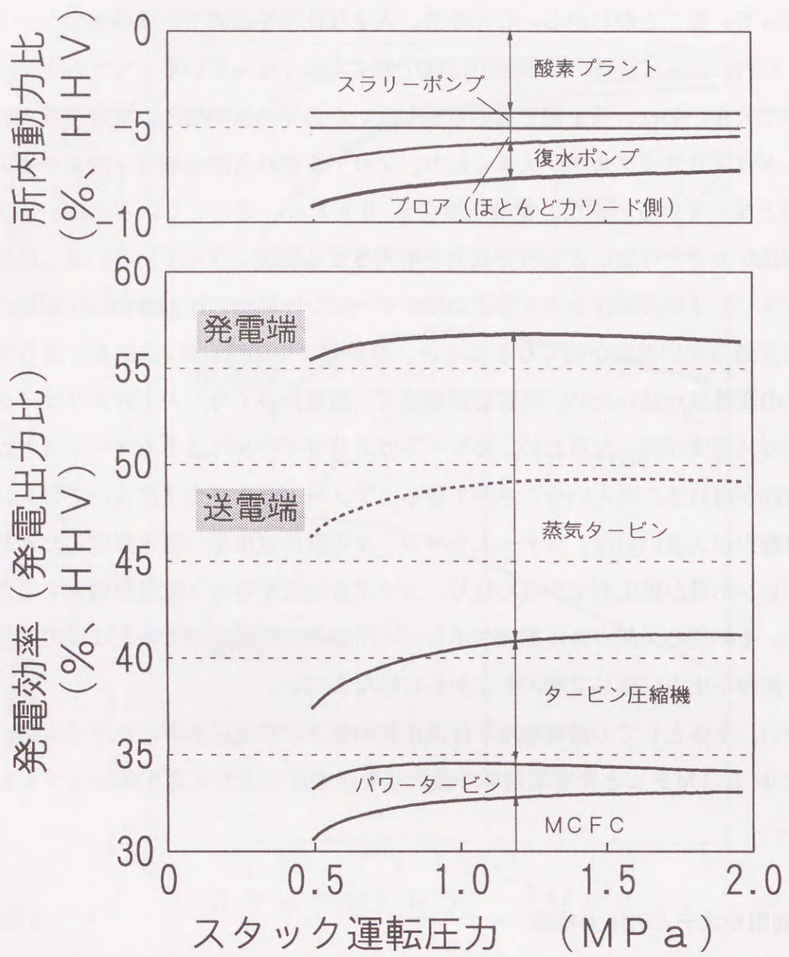


図３．１９　石炭利用ＭＣＦＣ発電システムの圧力による効率変化

のに対し、石炭利用システムでの効率がほぼ一定になっているのは、ガス化装置における残CH_4量の変化が大幅なものではなく、これによる燃料供給装置の効率低下が、ＭＣＦＣの電圧上昇に比較して、さほど大きくなかったことによるものと考えられる。パワータービンの発電効率は高圧側で低下しているのは、石炭ガス化装置の操作圧力を一定としたため、ＭＣＦＣ側の圧力を増大することによって圧力差が小さくなったことに起因している。タービン圧縮機の発電効率が低圧側で小さいのは、天然ガス利用システムと同様に、各圧力レベルでタービン側効率が圧縮機側効率より常に高いものと設定しているた

め、高圧側でその差分が大きく現れているものと考えることができる。蒸気タービンの発電効率がわずかながら高圧側で小さくなっているのは、ＭＣＦＣ効率の増大によるカソードガスリサイクル系からの発生蒸気量が少なくなったためといえる。以上から、発電端効率は約１．０ＭＰａに最大値を持つことになった。

一方、所要動力についてみてみれば、石炭ガス化装置の運転条件は圧力によらず一定であるため、酸素プラントとスラリーポンプの所要動力は常に一定となっている。しかし、ガスブロア（主にカソード側）の所要動力が、低圧側での電池発熱量の増大によるリサイクル量の増大と、圧損を一定にしていることによる所要圧縮比の増大に起因して、低圧側で大きく、また、蒸気系に付属している復水ポンプも、低圧側での発生蒸気量の増大に伴って、低圧側でその所要動力費が大きくなっており、全体としては低圧側での所内動力の必要量が大きくなる結果となった。

これらのことから、石炭利用システムにおいても、全体としての送電端効率は低圧側の低下が発電端効率に比べて大きくなり、１．５７ＭＰａで発電端効率が最大値を示すこととなった。

以上の様に、ＭＣＦＣ発電システムの高効率化のためには、加圧運転が有効でありその運転圧力には最適点があることが明らかになった。

３．４　結　言

本章では、ＭＣＦＣ発電システムの構成と高効率を得るための条件について検討した。その結果、以下の点を明らかにした。

①　ＭＣＦＣ発電システムの構成は４つのサブシステムに分類して表現できる。それらのなかで、ＭＣＦＣを包含する燃料電池サブシステムの構成と性能が、全体システムの発電効率に最も重要な役割を果たす。

②　燃料電池サブシステムにおいてはＭＣＦＣの高効率性を最大限に引き出すためにはいくつかのガスリサイクル方式を採用するのが有効である。カソードガスリサイクルはわずかなブロア動力でＭＣＦＣの温度制御を可能にする。炭酸ガスリサイクルは原理上カソード側に供給を要するCO_2を得るための効率的システムである。アノードガスリサイクルは、燃料ガスの性状を安定させ、炭素析出を避けることができる有効なシステムである。

③　ＭＣＦＣ発電システムによってより高い発電効率を得るためには、さらに加圧運転を

行うことが有効である。高効率となる最適運転圧力は、システムの使用燃料によって異なり、天然ガス利用システムでは約０．６ＭＰａ｛６kg/cm²A｝、石炭利用システムでは約１．６ＭＰａ｛１６kg/cm²A｝が最適点となった。

④　以上の検討に基づいて実施した、発電システム効率解析の結果、２００ＭＷ級天然ガス発電システムでは送電端効率５３．３％を得ることができた。また、５００ＭＷ級の石炭を燃料とする発電システムの場合には送電端効率４９．３％を得、いずれも非常に高い発電効率が期待できることが明らかとなった。

第４章　溶融炭酸塩型燃料電池システムの定常発電特性

４．１　緒　言

ＭＣＦＣの実用化にあたっては、プラントに必要不可欠なガスリサイクルを併用した電池運転技術の確立が要求されるが、これまでその技術に関する報告はほとんどなされていなかった。

これまでに述べてきた様に、ＭＣＦＣ発電プラントの開発に当たっては、電池そのものの、加圧条件下での特性ならびにガスリサイクルを併用した時の特性の実験的検証が重要である。ＭＣＦＣ電池本体の開発は、現在国の計画の中で電力中央研究所が最大容量で１００ｋＷ級電池の試験（加圧、ガスリサイクル条件）を実施した状況にあるが[(1)(2)]、加圧条件下での試験に関しては、１０ｋＷ級以上の容量の電池で試験される様になったのはごく最近のことで、これまでは小型セルを用いての試験が主流であり、大型電池での試験は十分とは言い難いものであった。またガスリサイクル試験については、これまではその試験に供するには電池規模が小さく、プラント開発に向けてのその本格的な試験は行われていなかった。

この様な状況のもと、６ｋＷ級のＭＣＦＣを用いた初めての加圧条件も含めてのガスリサイクル試験を実施し、その特性を検討した。本章では、その基本的な特性ともいえる定常運転試験結果を示し、あわせて実特性からみたガスリサイクル運転の有効性・実現性について述べる。

４．２　ガスリサイクル運転方式と試験設備

４．２．１　スタック構造

ＭＣＦＣの大型化のための単セルを積層した、積層電池（スタック）の構造は一般に図４．１または図４．２に示す様なものである。基本的には単セルを順次垂直方向に積み重ねていったものであり、個々の構成電池は単セルと同一の電解質板、電極から成る。カレントコレクタ、コルゲート板も同じ様なものが用いられる。単セルの構成と大きく異なる点は、単セルを電気的に接続し、かつ上下のセルそれぞれの燃料ガスと酸化剤ガスを個別に供給するセパレータ板が設置されていること、２種類の反応ガスを各構成セルそれぞれに対して分配・供給ならびに集積・排出するためのガスマニフォールドが設けられていることなどである。

セパレータ板は、図２．２の様な単セルを積み重ねた場合に上下のセルフレームが背面

同士で接触するが、その２枚のフレームが一体化したものと考えることができる。セパレータの材質には、ＳＵＳ３１６ステンレス鋼を母材として燃料ガス側をＮｉコーティングしたもの、あるいはＮｉ層をクラッドしたＳＵＳ３１６ステンレス鋼などが多く用いられている。また、その端部は単セルでのセルフレームと同様にアルミナ処理などを施している。セパレータ板はその上下に接するコルゲート板やカレントコレクタと一体ものとして取り扱われることも多く、それらを含めてセパレータと呼ばれることも多い。

マニフォールドには、セパレータ内部にガス流通孔を設けた「外部マニフォールド」方式と、セパレータ外部に供給口を設けた「内部マニフォールド」方式の２種類が基本的に考えられる。図４．１は「外部マニフォールド」方式、図４．２は「内部マニフォールド」方式の例である。スタックからの発生電力は、上下端板に接続された出力端子によって外部回路へ供給されることになる。

図４．１の「外部マニフォールド」方式[3]について詳しく述べると、本方式は、積層したセルの側面に大型の箱状の蓋を設置し、そこから一括して構成各セルに反応ガスを流そうとするもので、外蓋は燃料と酸化剤側それぞれの出入口計４種類が必要になる。この場

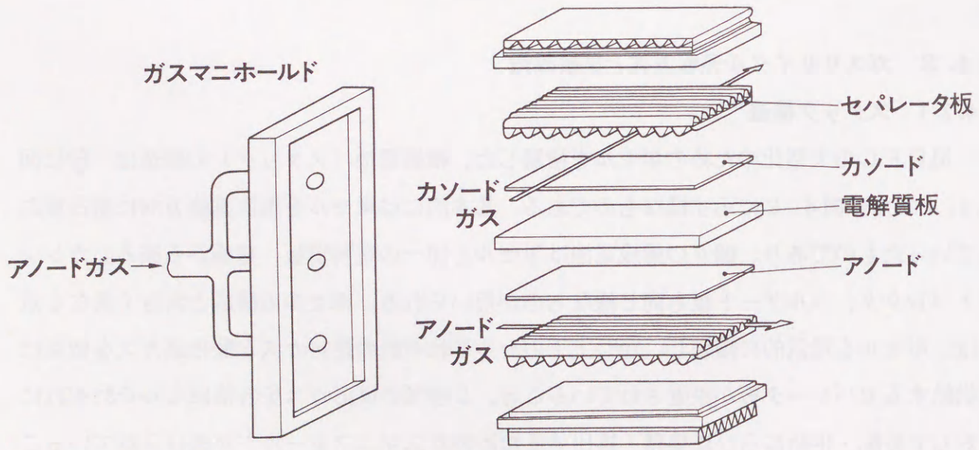


図４．１　ＭＣＦＣスタック（積層電池）の構成（外部マニフォールド）[3]

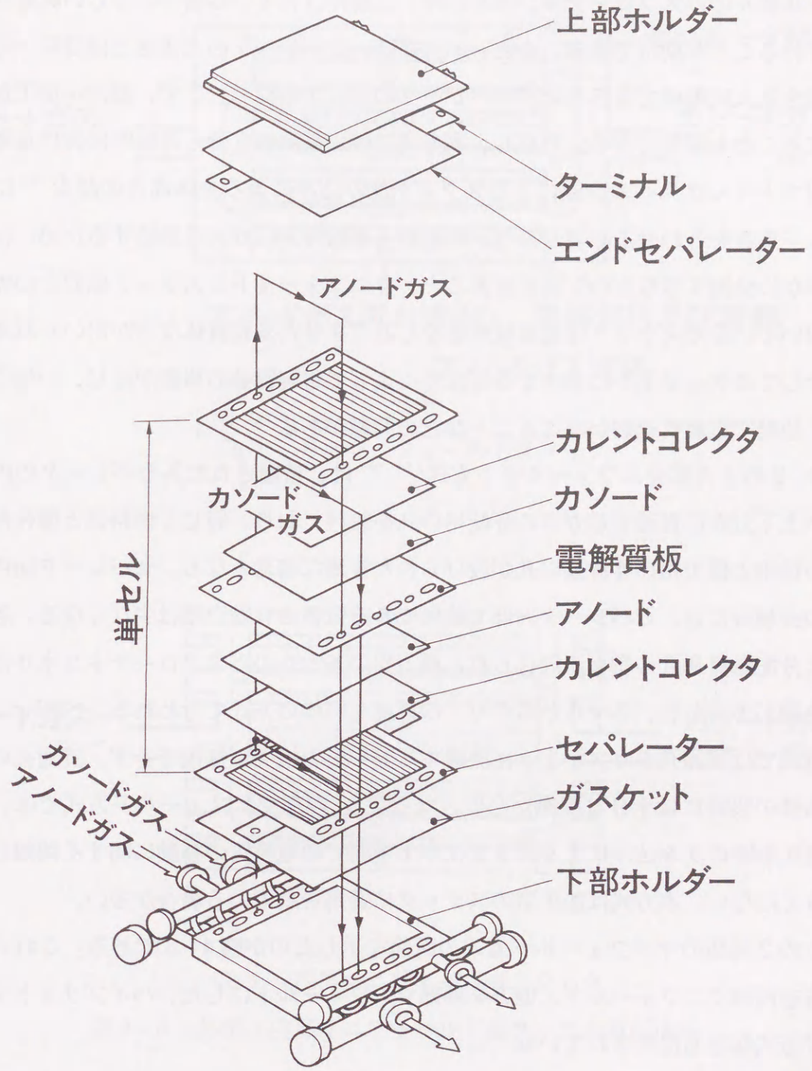


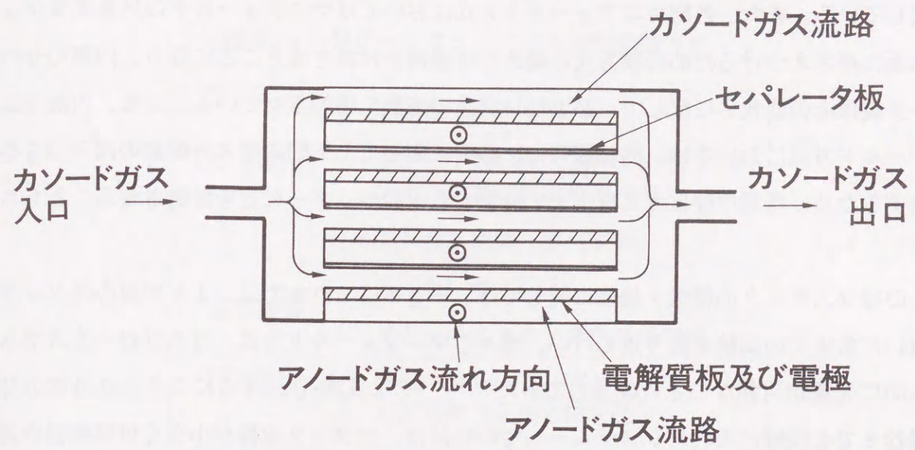
図４．２　ＭＣＦＣスタック（積層電池）の構成（内部マニフォールド）[9]

合外蓋内での圧力は均一と考えることが出来るので、これに接続されている構成各セルには、セル個々のガスフローチャンネルが均一に製作されている場合、等しい流量が分配・供給されることが期待できる。また、本方式は、セパレータの大きさとほぼ同一の電極有効面積を最大限確保できること、セパレータの形状が単純[4][5]で、製作・加工がより簡便となることも期待できる。ただし、本方式では、電池組立時と運転時における電解質の電解質マトリックスへの含浸によるスタック沈み込みによる全体高さの減少[6]にマニフォールド高さを合わせる必要があり、起動時と運転時共にガスを供給するためには外蓋をいくつかに分割するなどの工夫が要ること、マニフォールドとスタック側面とのガスシールに用いているガスケットは通常電解質をしみこませた多孔質体などが用いられるが、これを介してスタック上下に発生する電位差によって電解質液の移動が生じ、一端で電解質不足、他端で電解質過剰が起こることなどの問題がある[5][7]。

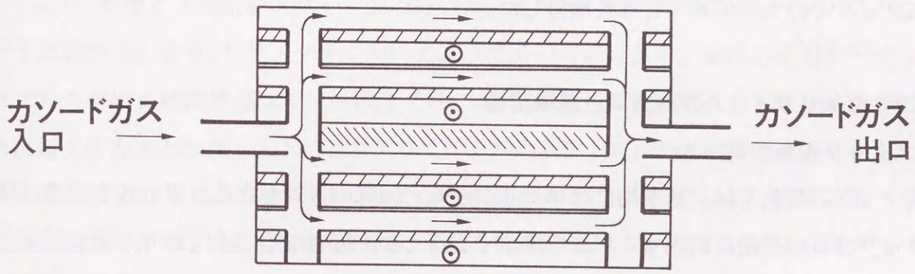
図４．２の「内部マニフォールド」方式[8][9]は、積層された各セパレータの内部をスタック上下方向に貫通するガスの分配用の孔を設けており、同じく燃料側と酸化剤側それぞれの供給と排出用の４種類の孔が設けられた複雑な構造となる。セパレータ面内に設けた孔の面積分だけ、セパレータ内部で確保できる電極の有効面積は少なくなる。各セルへのガス分配は貫通孔の側面に設けられた横方向の各セルのガスフローチャンネルに通じる通路を通して行われ、各セルからのガスの排出も同様の方式で行われる。内部マニフォールド方式では貫通孔をガスが上下に流通する際の圧力損失が無視できず、貫通孔の断面形状や面積の設計には十分な配慮が必要となる[8]。内部マニフォールド方式では、スタック昇温起動時の沈み込みによる高さ変化や上下間での電解質の移動に関する問題はそれほど大きくはない。本方式は加圧型のスタックに適用されている場合が多い。

以上の２種類のマニフォールド方式の断面を示したのが図４．３である。これらのほかに一方を内部マニフォールド、他方を外部マニフォールドにした、ハイブリッドマニフォールド方式なども提案されている[6]。

構成セル面内でのガス流れ方式については、大面積セルの積層によって構成されるスタックにおいても、単セルの場合と同様に、電解質板と電極板の上下を流れる燃料ガスと酸化剤ガスの流れ方向の組み合わせとして、「直交流」[10]、「並行流」[11]、「対向流」各方式が考えられる。これらはガス通路を提供するセパレータ形状の違いによって実現できる。また、セパレータ面内で流路パターンを変更してこれらの流れ方式を組み合わせて利用する場合もある。これらの方式には、製作上・特性上の様々な特徴が指摘されており、



（ａ）　外部マニフォールドスタック



（ｂ）　内部マニフォールドスタック

図４．３　外部／内部マニフォールドスタックの断面構造

現段階では試作スタックにおいて各方式が適用・検討されている段階にある。

この様なスタック本体のまわりには、単セルと同様に上下方向の締め付け装置（エアシリンダーや締め付けロッド）が設置され、セル内部のコンポーネントの接触抵抗の増大を

抑制している。また、外部マニフォールド方式においてはマニフォールドの外蓋をスタック側面に押さえつけるための横方向の締め付け機構を付属させることになり、内部のセパレータ製作上の簡便さに反して、必要な付属品の点数を増加させている。また、内部マニフォールド方式においては、高積層時に、必要に応じて上下間のガス分配量のばらつきを抑制するため、積層中間にガスを上下に分配する中間ヘッダーなどを付属させることもある[12][13]。

この様なスタックの構成・機能に関しては、筆者らはこれまでは、１ｋＷ級のスタックを用いた常圧での試験を繰り返し行い、種々のマニフォールド方式、ガスフロー方式でも基本的に発電が可能なことは確認してきた[14]-[18]。しかし、さらにスタック外部の付属機器までを視野に入れたシステムとしての検討は、スタック規模が小さく付属機器の最低容量に合致しないなどの点から、これまで検討が不可能であった。また、より大面積で積層数の多いスタックにおける基本的特性についても検討は不可能であった。

今回、システム的な可能性検討のために、新たに６ｋＷ級のより大きなスタックを用いてのガスリサイクルを含めた加圧運転試験を実施し、システム的な特性ばかりではなく大型スタックそのものの基本特性を検討した。

4.2.2　ガスリサイクル運転方式と試験設備

(1) スタック運転方式

スタックの運転では、基本的には単セルの運転と同様の方式をとる。単セルとの違いは、スタック特有の構造に起因する現象を測定することが主体となることであり、新たに加わる項目は、発電時の発熱に対する流通ガスによる冷却特性、スタック内部に多数設置した内部温度計測点をもとにした最高温度や内部温度分布状態の監視、構成セルの各電圧をもとにした最低電圧や電圧のばらつきの監視、ガス流通量変化（利用率変化）にともなう各セル電圧の変化量チェックなどである。スタック試験において必要な制御方式を表４．１にまとめた。

(2) 設備構成

今回試験を行った設備は前章で述べた電池サブシステムに対応する構成となっており、３方式のガスリサイクルを加圧状態で任意に組合せて試験することが可能である。本設備は電力中央研究所が新たに設計・製作・設置した類例のない独自の設備である。

表４．１　ＭＣＦＣスタックの実運転制御方式

ガス条件	・利用率＜１００％
	・アノード入口ガス条件（組成、温度、圧力）調整（炭素析出回避）
	・ガス流量調整（温度制御）
温度制御	・入／出口ガス温度
	・スタック上下ヒータ板温度制御
圧力制御	・容器／アノード、容器／カソードの差圧制御（圧損考慮必要）
発電出力制御	・負荷電流制御

本設備の構成を図４．４に示す。ガスリサイクル運転はアノード側、カソード側に設置した２台のブロアによって行われる。アノード側ブロアはアノードガスリサイクル用の他に、CO_2リサイクル用のブロアも兼ねている。カソード側ブロアはカソードガスリサイクルに用いる。CO_2リサイクルにおいては、アノード排ガス中に未反応の可燃性ガスが含まれるため、触媒燃焼器で可燃成分（H_2、ＣＯ）をH_2OとCO_2にしてから空気に混合供給する方式とした。以下に各ガスリサイクルの具体的な運転制御方式を示す。

まず設備としては、ブロアについては容積式のルーツブロアとし、既存の常用温度４７３Ｋ｛２００℃｝のものを用いた。ブロアを通るガスラインには、ガスをリサイクルする主ラインの他に、主ラインからさらに分岐してブロアに戻るライン（スピルバックライン）を設け、主ラインのガスリサイクル流量の増減要求に応じて、スピルバックラインのガス流量が減増し、ブロア本体の流通流量は常にほぼ一定となる様にした。ブロアの揚程はスピルバックラインに設けた圧力制御弁で設定するとともに、リサイクル流量はリサイクル系統に設けた流量制御弁を調整して変化させた。従って、流量調節弁からみれば、利用できる圧損（調節弁にかかる圧損）はブロア揚程が一定であるため、常に一定とみなすことが出来、より容易で確実な制御結果が期待できる。スタック排出ガスは高温であるが、本方式では冷却器を用いてブロアの常用運転温度まで冷却し、再度供給するときに電気式のガス予熱器を通してガスを一定温度に予熱する方式とした。

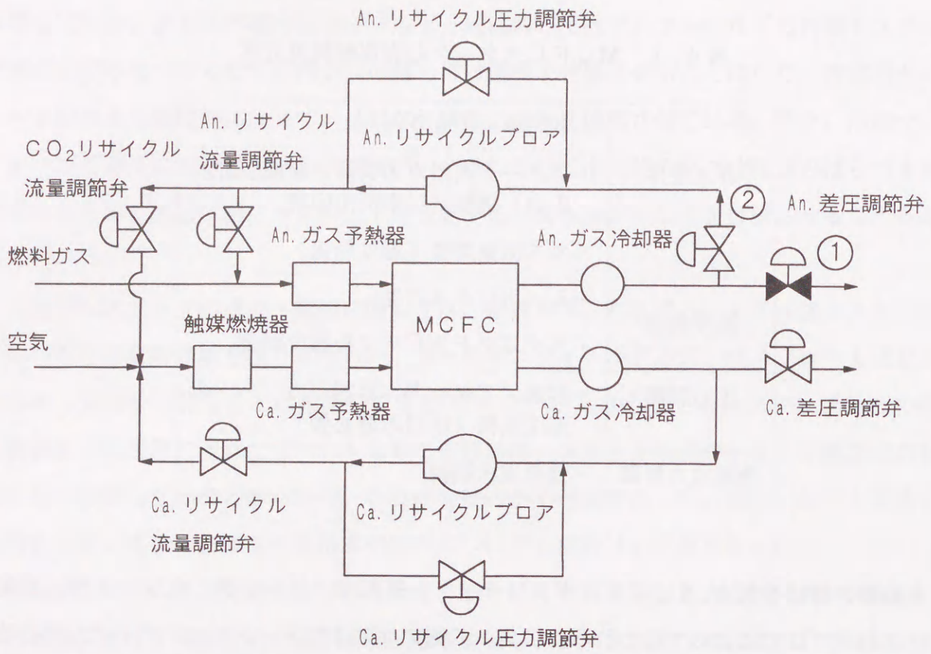


図４．４　ガスリサイクル試験設備の構成

(3) カソードガスリサイクル方式

単純なリサイクル方式であるカソードガスリサイクルについては、カソードガスリサイクルブロアを用いてスタック温度が目標値となる様にガスリサイクルの流量を制御して行う方式とした。流量制御はブロアの揚程が一定のため、その下流側に設置した流量調整弁の開度変化で行った。スタック温度は代表的な温度をあらかじめ選択し、代表温度とする。スタック温度が上昇する場合にはリサイクル流量を増加させ、温度が下降する場合には流量を減少させる。スタックへの供給ガスは電気式のガス予熱器を用いて常に一定温度に予熱する方式とした。これによって、スタック温度の制御はより簡便かつ確実に行えることが期待できる。しかしながら、ガスリサイクル流量の変化によってもスタック入口ガス温度は一定となり、O_2利用率との協調によるスタック入口温度やスタック温度変化量の制御の実験的検討は、その放熱量の多さへの懸念もあって、犠牲にせざるを得なかった。

(4) アノードガスリサイクル方式

もう一つの単純なリサイクル方式であるアノードガスリサイクルにおいても、アノード

ガスブロアの揚程は一定に保たれているため、そのリサイクルガス流量はカソード側と同じくブロア下流の流量調整弁の開度で制御した。アノードガスリサイクルの目的の一つである入口温度の調整に関しては、予熱方式をカソード側と同じとしたため、電池入口に予熱器を設置することとなり、入口温度は一定となり、その関連の試験には対応できなかった。本設備でこの様な構成としたのは、この時点において大型スタックの運転試験例は決して多いものではなく、システム的な試験にも増して、スタック本体の特性解明も重要であると判断されたことも一つの理由となっている。すなわち、システム的な試験を行っている際に、例えばガスリサイクル流量の変化に伴って供給ガス温度が急激に変化してしまう可能性など、スタックを損傷してしまう可能性が懸念されたため、供給ガス温度を安定させることを優先させた。

なお、アノードガスリサイクルのもう一つの目的である炭素析出の防止については、実際に析出現象を起こして確認するのは困難であるため、試験後の電池解体分析によって判断するのを基本とした。

(5) CO_2リサイクル方式

CO_2リサイクルは燃料ガス系と酸化剤ガス系を結合するため、特に差圧の制御にやや複雑な制御方式が必要となった。差圧制御は単純な単セルの加圧試験にも要求される基本的なＭＣＦＣの運転制御方式であり、CO_2リサイクルがない場合には燃料ガスと酸化剤ガス各々の排気ラインに設置した差圧調整弁で制御すれば良かった。これに対してCO_2リサイクルは、最終的にアノード側排出ガス全量をブロアで燃焼器に送入し、燃焼させて空気に混合してカソード側に供給することになるため、燃料側排気ラインとアノードガスブロアとの間に設置した制御弁で差圧を維持する方式をとった。ガスリサイクルを行いつつ差圧制御をした場合の系内圧力分布を図４．５に模式的に示した。本設備の様な構成では、ブロア部分は設定増分だけ圧力を高めることができる単純な昇圧装置として取り扱うことができる。図の様にCO_2リサイクルを行う場合にはアノードからカソードへの圧力分布が連続的になり、アノード側の差圧制御は、CO_2リサイクルを行わない場合に利用した差圧調節弁（図４．４の弁①）とは別のアノードブロア上流に設置した差圧調節弁（弁②）で行う方式とした。本圧力調節弁はCO_2ガスリサイクル方式特有のものという事ができる。電池本体を組み込まない事前の試験（燃料電池発電システムにおいてはこの様な電池を除いての事前試験をＰＡＣ(Process and Control)試験と通称している）では、

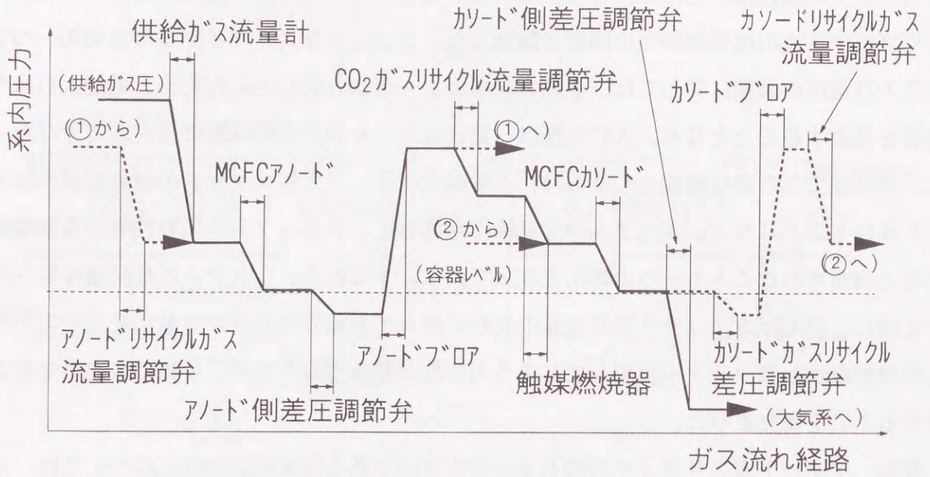


図４．５　ガスリサイクル運転における設備内圧力分布の模式図

その差圧制御性はいずれの差圧制御方式でも±１ｋＰａ｛±１００ｍｍH_2O｝以内に抑えられることを確認した。

また、可燃性ガスをCO_2とH_2Oに変えて酸化剤ガス側に送入する燃焼器については、今回の設備ではアノード排ガスの発熱量が低く、変動も大きいことが予想されたことから、燃焼器に触媒燃焼器を適用し、燃焼中はその温度が極端に上昇して触媒を損傷しない様に、混合する空気流量などを調節した。予備試験では燃焼器出口のガス温度が７００Ｋ程度でH_2濃度が８０ｐｐｍ以下となり、高濃度のH_2が酸化剤に混じってＭＣＦＣのカソード側に流入する心配もなく、十分試験に供する事ができることを確認した。

(6) その他の設備内容

全系の異常時の自動停止制御シーケンスなどに対しては、本設備と類似の設備例がないことから、十分な事前検討を行い、安全性の確保に努めた。特に触媒燃焼器を作動させたCO_2ガスリサイクル運転時での緊急停止にかかわる保護動作については、燃料利用率が高い運転の場合に、急激に電極反応が停止し、未反応のH_2やＣＯ量が急激に増大した高発熱量（改質ガスと基本的に同じ発熱量）の燃料排ガスが触媒燃焼器に流入する危険性が

あるため、供給側燃料流量が直ちに低減される方式にするなど、特に留意した。また、スタック側とのガス受け渡し配管においては、電気的な絶縁をとった後、常温から予熱温度近傍（約９００Ｋ程度）までの温度変化に伴う配管の熱変形を許容するため、エクスパンジョンジョイントなどを適用するなど配慮した。

緊急時として想定されるものの一つにブロアの停止があるが、これについてはあらゆるパターンでのガスリサイクル運転時においてブロアが急激に停止しても、過大な差圧がつかずに制御できることを事前に確認した。

設備に関するその他の特徴としては、まず、外部からのガス供給方式があげられる。本設備では、供給側に大型のH_2ローダー（長尺ボンベ(約１１０Ｎm^3／本、ボンベ容量０．６４m^3で約２０ＭＰａ｛約２００kg/cm2G｝充填)によるカードル(１８本組み)、全体で約２０００Ｎm^3容量）の受け入れ設備や、液化CO_2、液化N_2の貯槽を含んだ高圧ガス製造設備を付設しており、空気圧縮機による空気も加えてこれらのガスを適宜混合して必要な流量をスタック側に送る方式としている。これは、１０ｋＷ級という容量が、天然ガス改質器などを設置するには未だ小容量であることに起因している。ガス供給用の流量計にはマスフローコントローラを使用し、１次側（貯槽やカードル側）圧力を一定として、２次側（スタック側）の運転圧力が変更になっても全てマスフローコントローラにその圧損分が印加される構成とした。マスフローコントローラによる流量制御精度は３％以内であった。

また、ブロアの動作温度が４７３Ｋである関係から、スタックからの排ガスはブロア動作温度まで冷却される方式となっているが、この冷却器の方式には、水面高さ制御式の排ガス／水熱交換器を適用し、装置をコンパクト化した。

さらに、電池運転の最低圧力は常圧と設定したが、ガスの流れに伴ういくらかの背圧の存在は不可避であり、配管口径などの検討の結果、最終的に最大流量時でも電池部での背圧が２００ｍｍH_2O程度に抑えられることを確認した。本設備ではガスリサイクルを行わずにもう一台の１０ｋＷ級スタックが運転できる別系統の設備も併設しており、両者の排ガスはまとめて処理され系外に排気される方式となっている。

(7) 運転上の留意事項

本設備で、事前調整時に明らかになった運転上の留意事項としては、まずバルブ切り替えに伴う差圧発生を挙げることができる。運転モードの変更にともない、ガスの流れ系統

を変更する際に、バルブの開閉が速すぎると、差圧調整弁の自動調整機能が十分に追従できず、過大な差圧を生じる様な場合が見られた。従って、モード切り替えには十分な時間をかけ、かつ現場の弁切り替え作業者と制御室の差圧監視者とが緊密な連絡を取り合いながら操作することが重要であることがわかった。また、リサイクルの流量の検証であるが、今回の設備ではリサイクルガス流路に熱線式の流量計を適用したため、ガス温度の補正が必要であった。しかし、ガスリサイクルを起動し始めたばかりの時など、流量計の温度が十分に予熱されていない場合には不適当なガス流量を表示するなどの不具合が見られた。この様な場合にはガス流量計の温度監視の他、リサイクル流量については、(2-14)～(2-16)式と後述の(4-8)式、(4-11)式、(4-14)式によるガス分析値をもとにしたリサイクル率（併せて流量）の確認を行った。

4．3　スタック定常運転特性

4.3.1　スタック基本仕様

ガスリサイクル試験などのシステム試験には数ｋＷ級以上の出力規模を持つスタックの適用が必要となるが、本試験以前は大型スタックは開発途上にあり、その実試験は困難な状況にあった。その様な状況のもと、本試験では６ｋＷ級のＭＣＦＣスタックを用いて、これまでほとんど例のなかった大型スタックの加圧運転を行ったばかりでなく、初めての加圧・ガスリサイクル運転試験も実施した。試験に用いた設備は前述した様に（財）電力中央研究所が新たに設計製作したガスリサイクル試験用の装置であり、試験対象としたスタックは電池開発メーカー（本スタックの場合石川島播磨重工業（株））が試作したもので、本試験は両者の共同研究のもとで実施したものである。本共同研究は、高性能電源としてのＭＣＦＣを早期に電気事業に導入すべく、実際の発電システムとしての運用を想定した場合の運転方法の検討、より高性能化を進めるための課題の抽出、その改善方向の明確化などを目的に実施してきたものであり、得られた結果は全て試作メーカー側にフィードバックする内容となっている。

今回試験に供したスタックは電極面積が０．３１２m^2のセルを１８枚積層し、ガス流通方式に内部マニホールド型並行流方式を採用したものである。圧力容器内のスタック配置を図４．６に示した。圧力容器内にはスタックのほかに、締め付け用の上下端板、圧力ベローズ、締め付けロッドが組み込まれ、容器下部をガス配管と計装線類が貫通する形となっている。スタックの上下には昇温用ならびに温度保持用の電気ヒータ板が設置され、ス

タックは断熱材でおおわれて圧力容器に収まる様になっている。スタックの主な仕様を表４．２に、また、スタックの設置状況を図４．７に示した。

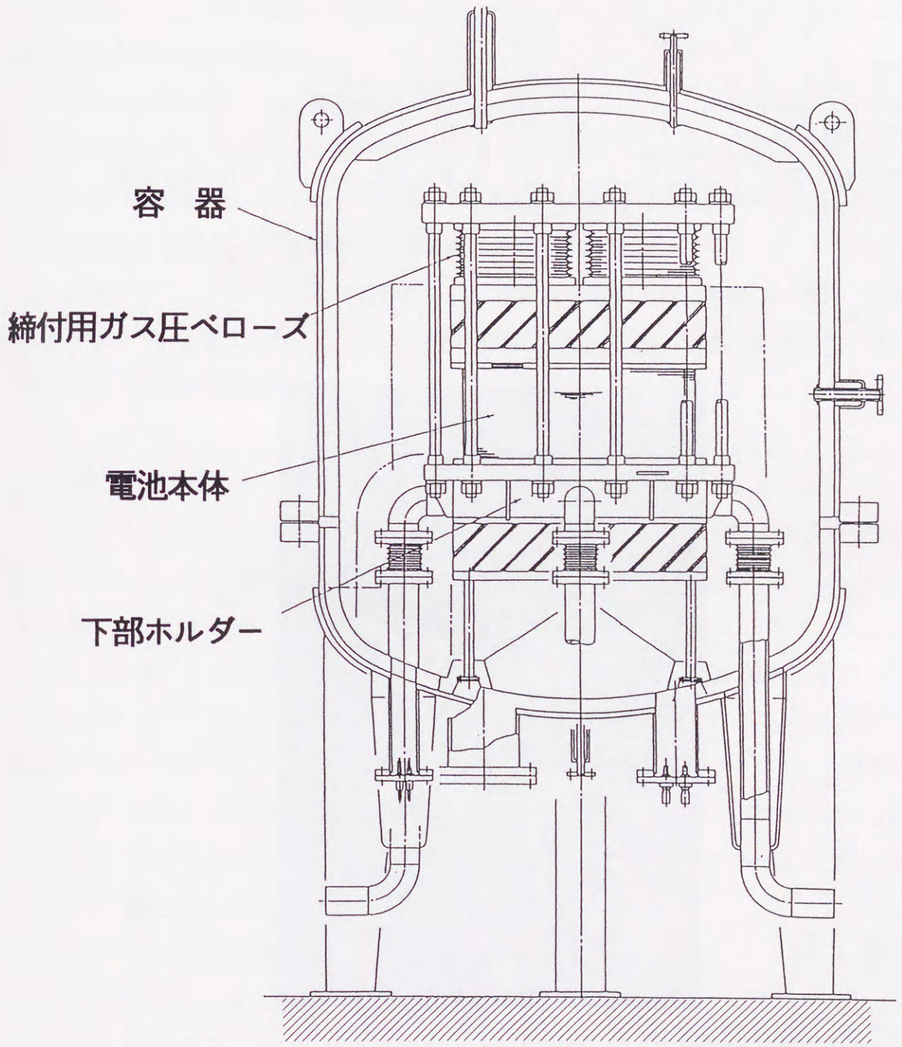


図４．６　圧力容器内の６ｋＷ級スタック

表４．２　６ｋＷ級スタックの主な仕様

型　　式	内部マニフォールド型並行流方式
定格出力	６ｋＷ
電極面積	０．３１２m^2（０．５２ｍ×０．６０ｍ）
積　層　数	１８セル
締め付け方式	エアベローズ
アノード	Ｎｉ－８％Ｃｒ、空孔率５６％
カソード	ＮｉＯ（in-situ酸化）、空孔率７７％
電解質保持板	$LiAlO_2$、空孔率６０％
電　解　質	Li_2CO_3／K_2CO_3＝６８／３２ｍｏｌ％（in-situ含浸）

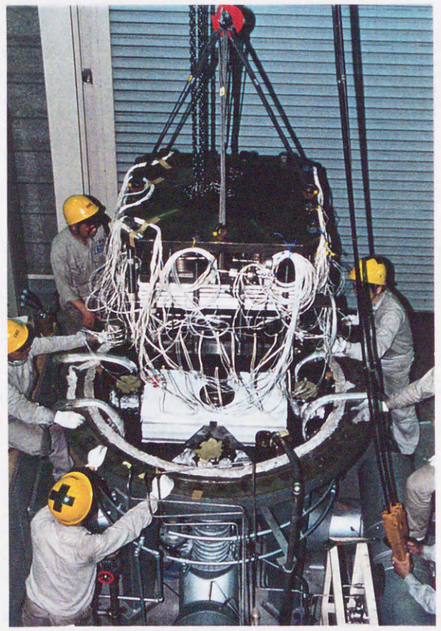


図４．７　６ｋＷ級スタックの設置状況

4.3.2　スタック基本特性

スタックの起動手順は、第２章で示したセルの起動手順にほぼ同一である。設置後、絶縁・導通試験も含むチェックを行った後、ヒータ板による昇温とその温度レベルに対応したガス組成・流量の切替操作を行った。最終段階では単セルと同様にアノード側に還元性ガス、カソード側に酸化性ガスを送入し、カソードのＮｉをｉｎ－ｓｉｔｕで酸化したが、この際の発熱に対しては、特にスタックでは単セルに比較して内部に熱が蓄積され易いため、急激な温度上昇を抑制するため、特にスタック中心付近の最高温度を監視しながら、供給する空気流量を調整した。

スタックは昇温後、まず機能チェックを行った。これはすでに述べた様に、単セルにも一部共通するが、電池がその後の試験に十分適用可能かどうかをチェックしようとするものであり、絶縁試験、ガスリーク試験、開路電圧試験などである。その結果、本スタックは基本機能を満足し、発電試験に適用できるものと判断した。

これを受けて、スタックは、まずガスリサイクルを適用しない状態で初期（加温時間で約9×10^5ｓ｛２５０ｈ｝）の基本特性を測定した。なお、加温時間は、試験を開始してスタックが所定の温度（通常８７３Ｋ｛６００℃｝）以上の状態にある時間として定義した。

(1) 電流－電圧特性

最初に測定した定流量での電流－電圧特性を図４．８に示す。天然ガス改質模擬燃料ガス（$H_2/CO_2/H_2O$＝６６／１７／１７）、空気/CO_2混合酸化剤ガス（$O_2/CO_2/N_2$＝１５／３０／５５）、大気圧、電流密度１５００Ａ／m^2、燃料利用率８０％、O_2利用率１６％の条件下での測定結果は、平均セル電圧７５１ｍＶ、標準偏差１４．５ｍＶとなった。このときスタック内部では温度分布が生じ、本並行流方式ではスタック内でガス流れ方向に沿って温度が上昇していくのが認められたが、ガスリサイクルなしの条件下でも、酸化剤ガス流量の調節によって全体的な温度を上下に制御することができた。本スタックは開発品であることによるセル間性能のばらつきは若干内包するものの本スタックを用いての加圧試験やガスリサイクル試験が十分可能であることを確認した。

また、本特性の電流密度条件の基準点として１５００Ａ／m^2をとったが、これは単セル試験で用いていた電流密度の基準値に等しい。

本特性の測定においては、１５００Ａ／m^2の負荷をとって酸化剤ガス流量を調整した後、電圧や温度がほとんど変化しない状態まで十分に時間をかけて安定させてから、供給

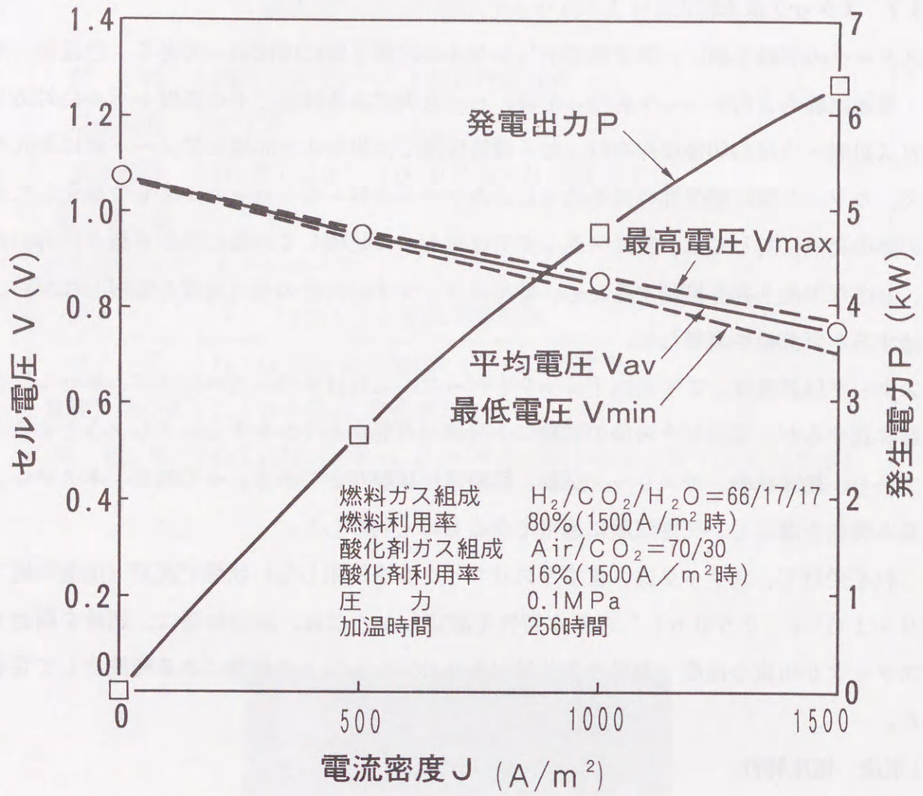


図4．8　6kW級スタックの電流－電圧基本特性

ガス流量一定のまま電流値を段階的に手早く減少させ、電圧を計測する方法をとった。これは小型の単セルと異なり、大型スタックでは、負荷変化に伴い、内部の温度が変化してしまうため、その影響を極力抑えるためである。逆に負荷を増加させながら測定すると、温度の上昇は避けられなかった。図では電流がゼロの測定点のみが他に比較して若干直線性が損なわれているが、これは測定時間内で避けきれなかった若干のスタック温度の低下によって開路電圧が上昇したことを反映したものである。この様な結果は図2．8にも示した様に等温状態における単セルでは認められなかったものである。

(2) ガス利用率特性

燃料利用率特性として、５０％と８０％の場合についての各セル電圧を図4．9に示し

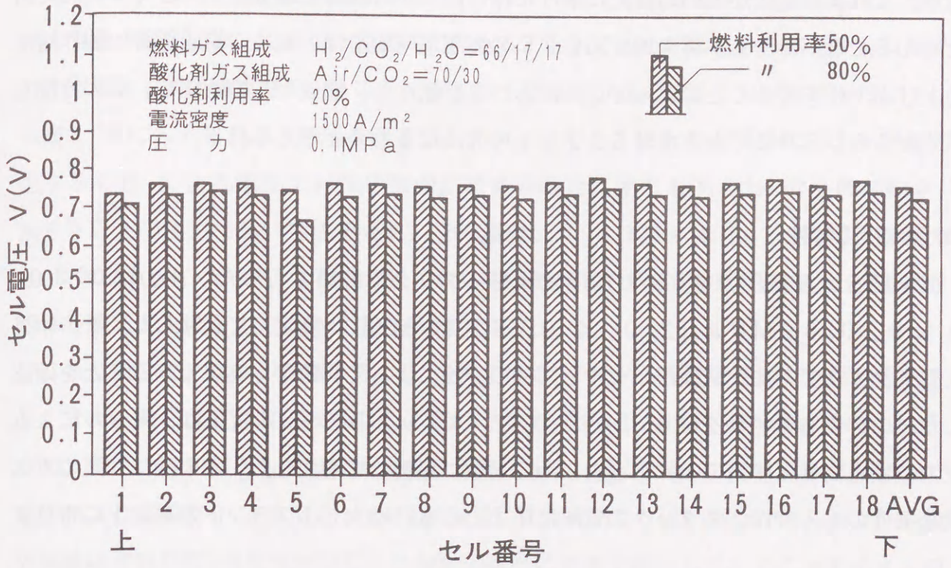


図4．9　燃料利用率によるスタック構成セル電圧の変化

た。前述した様にスタックの温度は条件の変化によって上下する。今回の試験では電池性能の温度による影響を極力避けるため、スタック中心部を代表温度にとり、それが一定となる様に酸化剤ガス流量を調整した。従って本図では、燃料利用率の違いによるスタック電圧の変化によってスタック発熱量が変化するため、各燃料利用率では、酸化剤流量すなわち酸化剤利用率が若干異なっている。図に示される様にNo.5セルは他セルに比較して高燃料利用率時に大きな電圧低下を示した。

本特性やあるいは電流－電圧特性（図4．8）にも見られた様に、スタックを構成するセルの特性は必ずしも同じではない。むしろ個別に異なっている場合が普通である。これは、積層されているセルそれぞれを構成する電極や電解質板の製作技術に起因して、厚み、空孔径分布、空孔率、電解質充填量などにばらつきが存在するほか、マニフォールド構造の不完全さによる各セルへの流配不均一性、セパレータ板平面内での製作精度のばらつきによるセル面内流配の不均一性、電極や波板も含めてのこれら部材の接触状況のばらつき、など様々な要因の総合結果として、構成セルそれぞれの電圧が決定されるためである。個々のセル特性は最大特性を示したセルの特性までは向上する可能性があることを意味して

おり、これより電圧が低いのは先に挙げた様な何らかの理由で過電圧が大きくなったためと考えることができる。将来的なＭＣＦＣの実運用時期には、セルの構成部材の製作精度を上げ均一化を図ることによってこのばらつきを無くし、構成セルの特性を、最大特性を示すセルのレベルまで向上させることが不可欠になるものと考えられる。

(3) 運転圧力特性

引き続き、運転圧力を高めた加圧試験をスタックで初めて行った。圧力は０．３０、０．４９、０．６９ＭＰａ｛２．０、４．０、６．０kg/cm²G｝に設定して試験した。その結果、大型スタックでの加圧試験が単セルと同様の方法によって問題なく実現できることを確認した。このときの特性を図４．１０に示した。スタックの平均セル電圧は、単セルによる圧力特性と同様に圧力の上昇とともにその対数に比例して増大した。この様に一定のガス供給条件のもとでは、スタックの電圧は圧力とともに増大し、プラント効率向上に寄与す

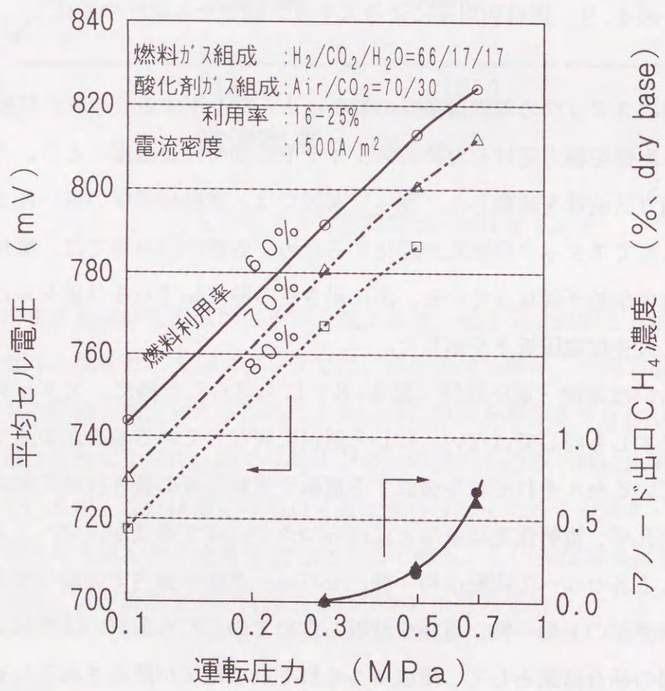


図４．１０　６ｋＷ級スタックの特性に及ぼす運転圧力の影響

ることがわかった。また、加圧条件でもスタック内部には温度分布が存在したが、酸化剤ガス流量の調節によって適切な範囲内に抑えることができた。これらの結果からＭＣＦＣの大型スタックは発電プラントの加圧運転に十分適用可能であることがわかった。

図４．８にも示したが、加圧条件では本スタックでも、単セルと同様にアノード側で発生するCH_4による電圧上昇鈍化傾向が認められた。すなわちCH_4の生成は約０．４ＭＰａ以上の圧力において認められ、その濃度は０．６９ＭＰａ｛６kg/cm²G｝で最大の０．７％（ドライベース）となった。これら電圧上昇率やCH_4生成濃度については燃料利用率を変えてもほとんど違いは認められなかった。

これに対して、単セルにおけるCH_4の発生は０．２ＭＰａ程度の圧力でも認められており、また、その濃度も０．６９ＭＰａでは５％程度と今回に比較して一桁大きかった。さらに、電圧の飽和傾向も小型単セルではより大きく、場合によっては０．６９ＭＰａでの電圧がより低圧の０．４９ＭＰａ｛４kg/cm²G｝での電圧より低い場合があった[19]。以上の試験結果はCH_4の生成がＭＣＦＣの加圧特性に大きく関与していることを示すものである。大型スタックにおいて特性の飽和現象が小さいことはCH_4の生成量が少ないことに関係しているものと考えられる。

以上の結果より、特に０．５～０．７ＭＰａ程度以上の圧力条件下で高効率を得るためには燃料電池利用率条件によらずCH_4生成を抑制することが重要であるということができる。なお、実規模のスタックにおいてもこの鈍化傾向が存在するとすれば、図３．１８～３．１９に示した発電効率の最大値は若干低圧側にシフトするものと考えられる。

4.3.3　カソードガスリサイクル運転特性

(1) リサイクル率の定義

ガスリサイクル試験の最初として、まず、カソードガスリサイクルについて試験検討した。発電時の電池冷却は常に行う必要があり、これは３種類あるガスリサイクル方式の中でも最も基本的なものと考えられる。ここでは、まずカソードガスリサイクル量の指標として、

$$\beta = \frac{\text{リサイクルガス流量}}{\text{カソード出口総排出ガス流量}} \qquad (4\text{-}1)$$

ここで　β　：カソードガスリサイクル率

を定義した。

カソードガスリサイクル率βの算出にあたっては本試験では、スタックを通過するガス流量をもとに算出した。算出にあたっては、まずスタック内を流れるガス流量と圧損の関係をリサイクルをかけない場合の試験結果から求めた。スタックの発電状態においてはカソード側ではガスの消費反応があり、入口と出口のガスの流量は反応に相当する分だけ異なっている。今回のガスリサイクル試験においては定格負荷（電流密度１５００Ａ／m^2）での試験がほとんどであることから、この発電状態を基準にすることにし、スタックを流れる流量としてはガス供給用のマスフローコントローラによる測定値を入口流量とすると共に、発電によって消費されたガス流量の理論値をこれから差し引いて出口流量とし、それらの平均値によって圧損が決まるものと考えた。これらの結果から両者の関係を次の一次式で表すことにした。

$$dP = a \times F_{av} \tag{4-2}$$

ここで　dP　：圧損

F_{av}　：スタックを通過するガス流量（入口と出口の平均値）

係数ａの値は圧力によって変化するが、それぞれの圧力における値をあらかじめ求めた。

次にガスリサイクルを行った場合の圧損からスタックを流れるガス流量を逆算した。リサイクルをかけたときにスタックを流れるガス流量は(4-2)式を用いて平均ガス流量として逆算できる。これに理論的なガスの消費量を考慮して、スタックから排出されるガス流量を求めた。一方、スタックを含むリサイクルシステムから排出されるガス流量はガスリサイクルシステムへの供給量と発電に伴う理論的なガスの消費量から求めることができるので、リサイクル率は次式によって算定できる。

$$\beta = F_r / F_o = (F_o - F_e) / F_e = 1 - F_e / F_o \tag{4-3}$$

ここで　F_r　：リサイクルされるガス流量

F_e　：スタックから排出されるガス流量

F_o　：ガスリサイクルシステムから排出されるガス流量

ところで、ガスリサイクルシステムにおいてはスタックを含むシステムへのガス供給量を基準とした(2-12)式に基づくU_{O_2}を特に「全O_2利用率」と呼び、リサイクルを含まずスタックのみに着目した利用率は「ワンパスO_2利用率」として、次式で区別した。

$$u_{O_2} = \frac{\text{時間当りの}O_2\text{反応量}}{\text{スタックへの時間当たりの}O_2\text{供給量}} \tag{4-4}$$

ここで　u_{O_2}：ワンパスO_2利用率

全O_2利用率U_{O_2}、ワンパスO_2利用率u_{O_2}、ガスリサイクル率βとの間には次の関係がある。

$$U_{O_2} = 1 - \frac{(1-\beta)\cdot(1-u_{O_2})}{1-\beta\cdot(1-u_{O_2})} \tag{4-5}$$

$$u_{O_2} = \frac{(1-\beta)\cdot U_{O_2}}{1-\beta\cdot U_{O_2}} \tag{4-6}$$

$$\beta = \frac{(U_{O_2} - u_{O_2})}{U_{O_2}\cdot(1-u_{O_2})} \tag{4-7}$$

ワンパスO_2利用率u_{O_2}は、全O_2利用率U_{O_2}が一定の時、ガスリサイクル率βのゼロからの増大と共にU_{O_2}と同じ値から次第に減少し、全O_2利用率U_{O_2}は、ワンパスO_2利用率u_{O_2}が一定の時、ガスリサイクル率βのゼロからの増大と共にu_{O_2}と同じ値から次第に増加する関係がある。

全O_2利用率U_{O_2}は、スタックを含むリサイクルシステムへ供給されるガス流量から(2-12)式によって算出できるが、その他に(2-15)式を用いて、スタック出入口のガス分析値から算出することができ、同様の方法でワンパスO_2利用率u_{O_2}は次の(4-8)式で表すことができる。

$$u_{O_2} = \frac{M_{oO_2}\cdot M_{iN_2}}{M_{iO_2}\cdot M_{oN_2}} \tag{4-8}$$

ここで　M_x　：ガス種xの分率

添字　i　：スタック供給側（リサイクルの内側）

o　：スタック排出側

従って、各地点でのガス分析値がわかれば、全O_2利用率U_{O_2}とワンパスO_2利用率u_{O_2}が算出でき、さらに(4-7)式からガスリサイクル率βを求めることもできる。

(2) カソードガスリサイクルによるスタック温度制御

常圧の発電状態におけるカソードガスリサイクル率βとスタック中心部の測定点で代表されるスタック温度、平均セル電圧との関係を図４．１１に示した。本カソードガスリサイクル特性の測定においては、リサイクルシステムへの供給酸化剤ガス流量は一定であり、(2-12)式で定義した全O_2利用率U_{O_2}は一定である。本図に見られる様に、カソードガス

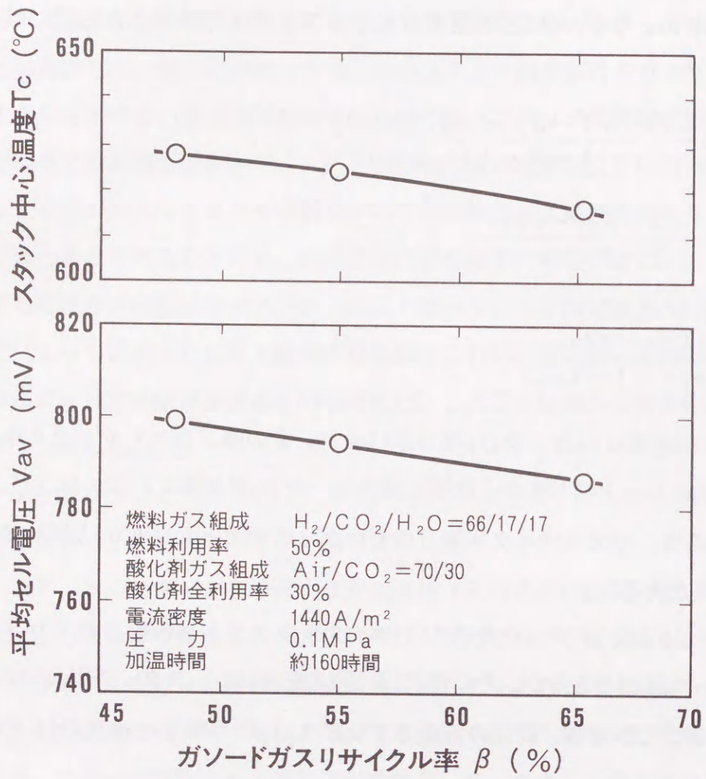


図４．１１　カソードガスリサイクル率とスタック特性との関係

リサイクル運転では、リサイクル率の増加にともない電池温度が低下し、平均セル電圧も低下した。温度はスタック中心部の測定点で代表させている。カソードリサイクル率の増加によりカソード側を流れるガスの総量が増加し、スタックが冷却されていることがわかる。この様に、カソードガスリサイクルは電池温度制御に有用であることが分かった。平均セル電圧の低下はスタック温度の低下と入口ガスのO_2、CO_2分圧の低下に起因するものである。

リサイクルをかけた場合とリサイクルをかけない場合の各セル電圧を比較したのが図４．１２である。リサイクル率βは６０％であり、温度を一定とするため全酸素利用率は２０％から４０％に増大させている。リサイクルをかけた場合の方がセル電圧は低くなっているが、セルごとでは全セル共に同程度の電圧変化を示した。これはスタックを構成する各セルのカソード特性が比較的揃っていたこと、スタックカソード側の設計ガス流量が

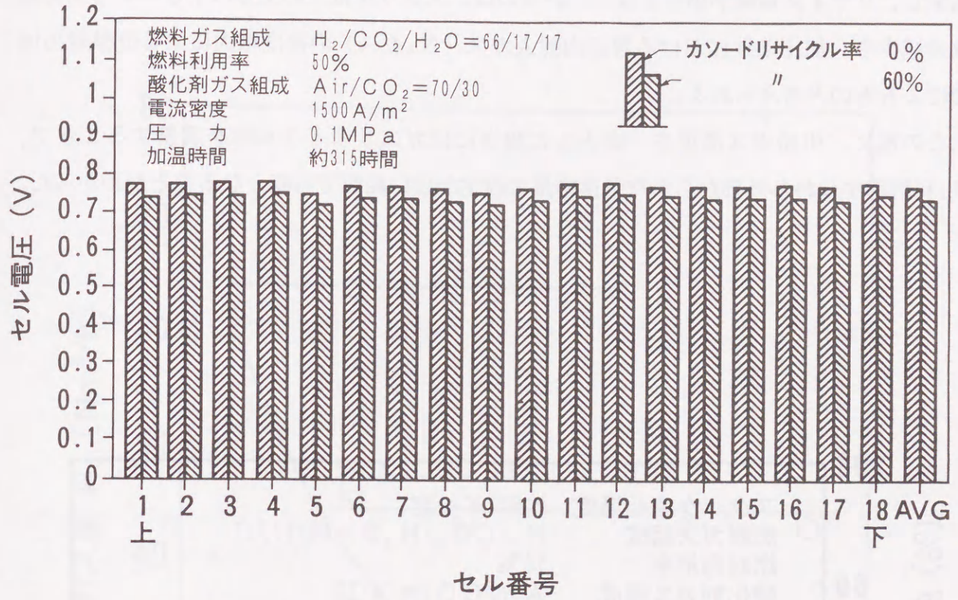


図４．１２　カソードガスリサイクルの有無によるスタック構成セル電圧の変化

もともと大きいため酸化剤ガス利用率が特性に及ぼす影響は２０～４０％程度の低利用率ではあまり大きくないこと、これに伴いセル間の流量のばらつきによる影響が表れにくかったこと、などが起因しているものと考えられる。

ところで、ＭＣＦＣ発電プラントの効率向上のためには補機動力の低減が重要である。カソード側への供給空気量の低減すなわちO_2利用率を増大した運転ができれば、代表的な補機の一つである空気コンプレッサの所要動力の低減、ひいては発電効率の向上が期待できる。

全O_2利用率すなわちスタックを含むリサイクルシステムへの投入空気量が変化した場合に、スタック温度を一定とするためのカソードガスリサイクル率の測定結果を図４．１３に示す。利用率の増大とともにリサイクル率は増大している。この結果をもとに、各リサイクル率に対応するカソード入口における流入酸化剤ガスの総量を全酸化剤流量に対して表したのが図４．１４である。同一圧力のもとでは全酸素利用率によらずカソード流入ガス総量がほぼ一定となっており、電池での発生熱はカソード側を流れるガスとの熱交換によって除去されていることが改めて確認できた。圧力が高い場合に所要ガス流量が

減少し、リサイクル率が小さくなっているのは、スタック電圧の上昇によるスタック発熱量の減少や、加圧条件における容器内封入ガス（N_2ガス）の密度増大による放熱量の増加によるものと考えられる。

この様に、供給ガス温度を一定とした場合にはガスリサイクル率を調整することで、O_2利用率すなわち外部からの空気供給量の設定が広い範囲で可能となることがわかった。

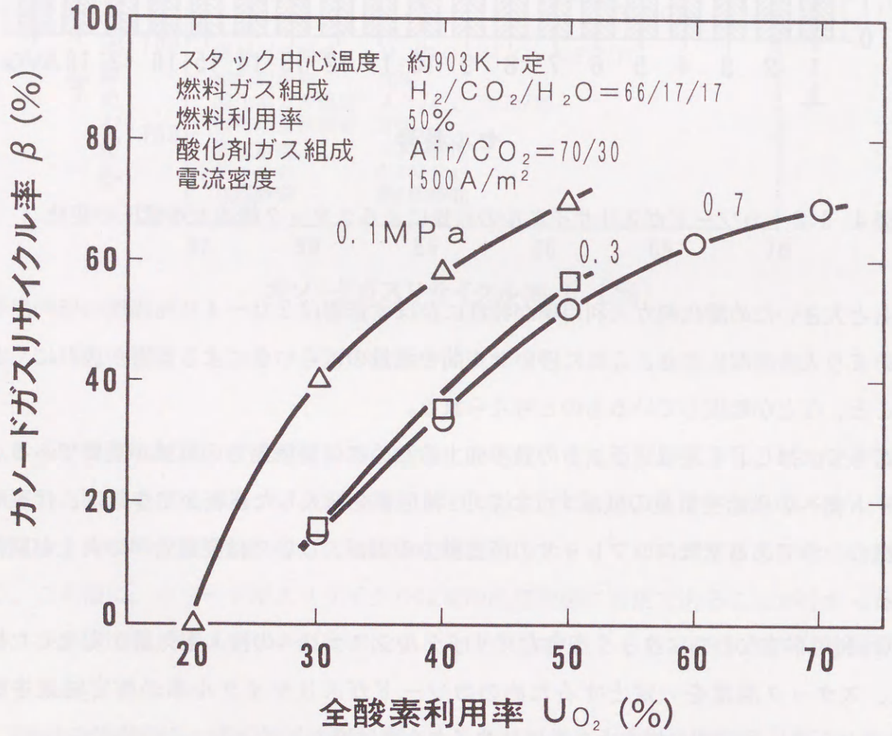


図４．１３　全O_2利用率と所要カソードガスリサイクル率の関係

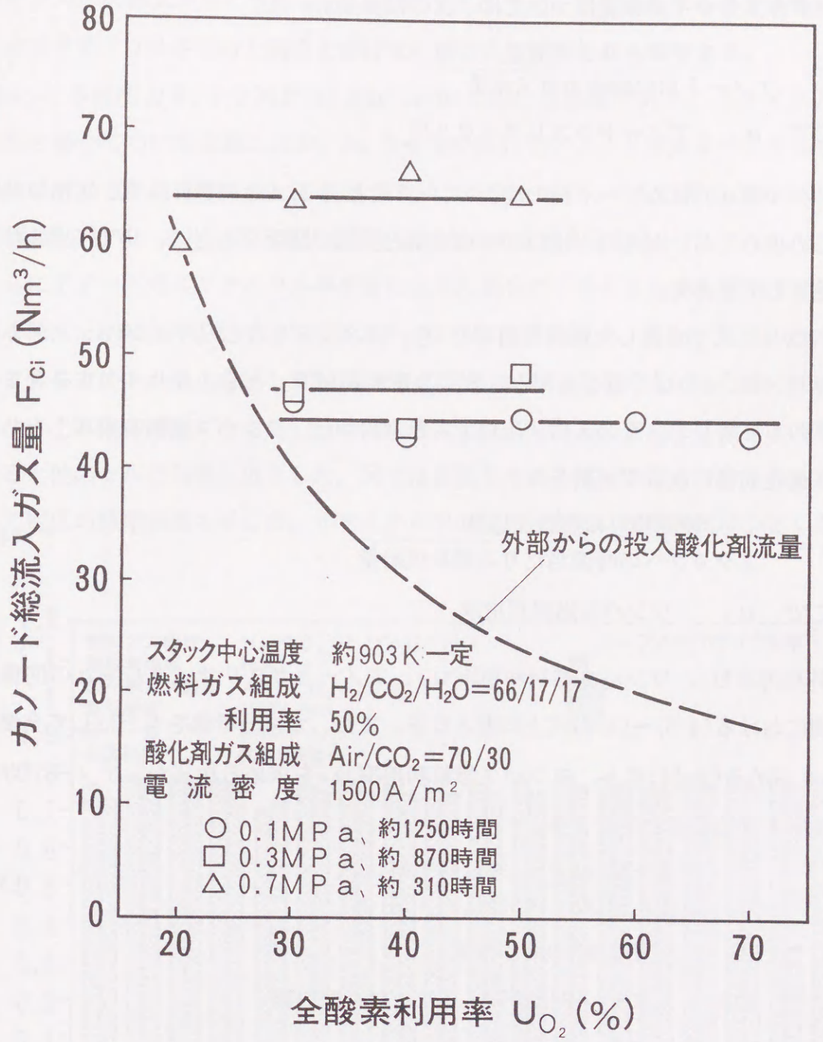


図４．１４　カソードガスリサイクル時のO_2利用率とカソード入口ガス流量の関係

4.3.4　アノードガスリサイクル運転特性

(1) リサイクル率の定義

アノードガスリサイクル量については、次の指標を用いた。

$$\alpha = \frac{\text{リサイクルガス流量}}{\text{アノード出口総排出ガス流量}} \qquad (4\text{-}9)$$

ここで　α　：アノードガスリサイクル率

リサイクル率α、はカソード側の場合の(4-2)式と(4-3)式と同様にして、定格負荷時にあらかじめ求めておいた入口と出口の平均流量と圧損の関係をもとに、リサイクル時の圧損から逆算して求めた。

また、(2-11)式で定義した燃料利用率U_Fを、スタックを含むリサイクルシステムへ供給する燃料（H_2とCO）量を基準とした「全燃料利用率」とし、リサイクルを含まないスタックのみに着目し、その入口／出口でみた利用率は「ワンパス燃料利用率」として、カソード側と同様に次式で区別した。

$$u_F = \frac{\text{時間当りの燃料反応量}}{\text{スタックへの時間当たりの燃料供給量}} \qquad (4\text{-}10)$$

ここで　u_F　：ワンパス燃料利用率

全燃料利用率U_F、ワンパス燃料利用率u_F、アノードガスリサイクル率αの関係はカソード側における(4-5)～(4-7)式と同型となる。また、ガス分析値をもとにして全燃料利用率U_Fを求める(2-14)式と、ワンパス燃料利用率u_Fを求める次式からアノードガスリサイクル率を求めることもできる。

$$u_F = 1 - \frac{(1+M_{i}co)\cdot(M_{oH2}+M_{o}co)}{(1+M_{o}co)\cdot(M_{iH2}+M_{i}co)} \qquad (4\text{-}11)$$

ここで　Mx　　：ガス種xのモル分率

添字 i ：スタック供給側（リサイクルの内側）

o ：スタック排出側

(2) アノードガスリサイクルによる高燃料利用率運転

次に、アノードガスリサイクルを行った場合について試験検討した。ここでは全燃料利用率を一定として試験した。すなわち、測定はスタックを含むリサイクルシステムへの供

給燃料流量を一定としながらリサイクル率を変化させて行った。

セル電圧はいずれの圧力条件（０．１０から０．６９ＭＰａ）においても、アノードガスリサイクル率の増大と共に低下した。図４．１５はスタックを構成する各セル電圧をアノードガスリサイクルをかけた場合とかけない場合とで比較したものである。

図４．１５は圧力０．３０ＭＰａ{２kg/cm²G}における結果であり、リサイクル率が約５０％の場合について比較したが、No. ５セルを除いてアノードガスリサイクルを行った場合にはセル電圧は低下した。これはガスリサイクルによって入口側のガス中のH_2OやCO_2が増加して、ネルンスト電位を低下させたためと考えられる。

さらにアノードガスリサイクル率を変化させた場合のリサイクル率と平均セル電圧との関係を図４．１６に示した。ここではスタック内における最大、平均、最小のセル電圧について示している。最小を示したNo. ５セルの電圧は図４．１５でも示した様にアノードガスリサイクル率の増加にともない一時的に増大した。しかし、さらにリサイクル率を増加させると他のセルと同様に低下した。図では積層セルの各電圧のばらつきをあらわす指標として電圧の標準偏差も示した。リサイクル率の増加とともに標準偏差は小さくなり、ア

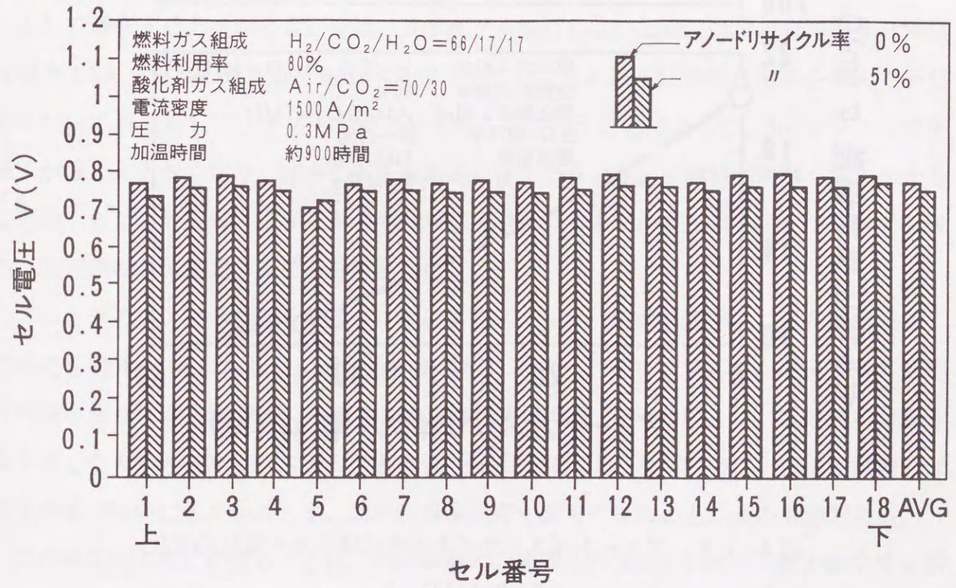


図４．１５　アノードガスリサイクルの有無による
スタック構成セル電圧の変化　（０．３０ＭＰａ）

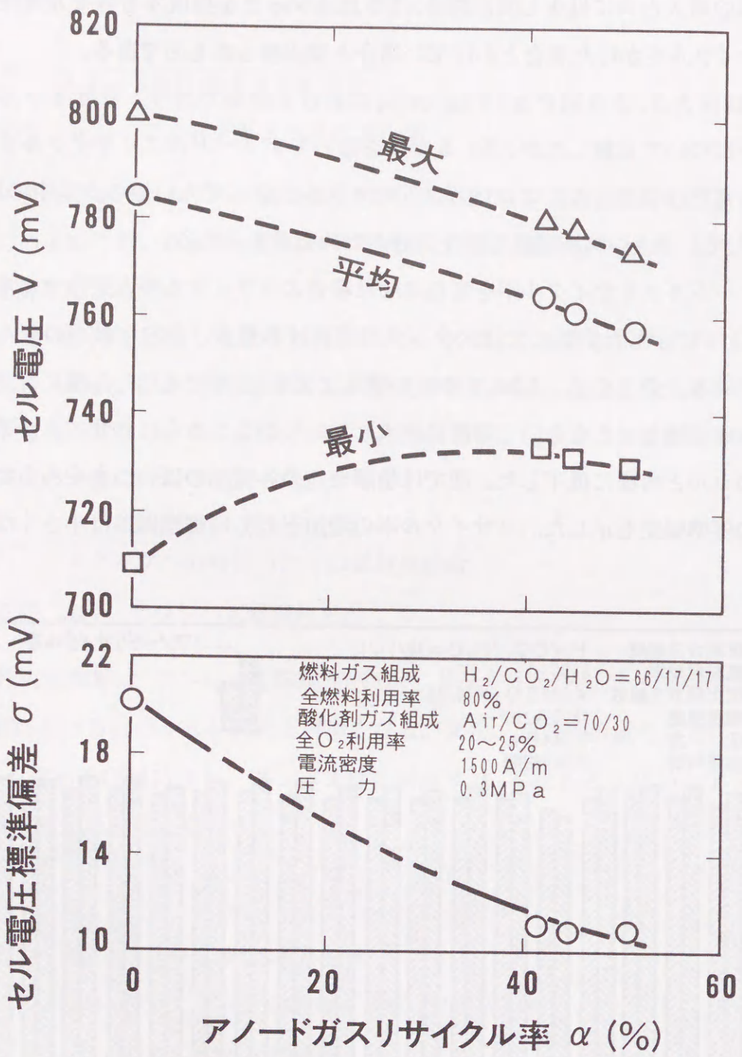


図４．１６　アノードガスリサイクル率に伴うセル電圧の変化
（０．３０ＭＰａ）

ノードガスリサイクルがセル電圧のばらつきを抑えることができることがわかった。

これらの結果は、何らかの原因によってNo. ５セルのアノード側へのガス供給流路が狭まっており、リサイクルを行うことによってアノードガス流量が増加し、流量の少なかったセルへのガス流量も電圧が低下しない程度に確保されたことを示唆している。

さらに、本結果をもとに、より高圧の０．６９ＭＰａ｛６kg/cm²G｝の加圧条件下でアノードガスリサイクルを行いながら全燃料利用率を７０％から段階的に増加させた。この時の平均セル電圧とその標準偏差を図４．１７に示した。アノードガスリサイクル率の増大と共に平均セル電圧は低下した。標準偏差はガスリサイクル率の増大と共に小さくなったが、同一のガスリサイクル率においては燃料利用率が高いほど大きくなった。この結果から、より高い燃料利用率でセル電圧にばらつきの少ない運転を行うには、より大きなリサイクル率とする必要があることがわかった。また、図には示されていないが、アノードガスリサイクル運転を行うことによって、No. ５セルの電圧は高燃料利用率条件下においても急激に低下することなく安定する様になった。ＭＣＦＣではアノード側過電圧が大きくなるとアノードが酸化される電位[20]になる可能性があり、アノードの微細構造を破壊しないためには、セル電圧を一定レベル（アノード酸化が起こらない約０．６Ｖ／セル）以上として運転する必要がある。今回、リサイクルを行わない場合には燃料利用率８０％以上程度でNo. ５セルの電圧が一定レベル以下となり、それ以上に燃料利用率を増大できなかった。これに対して、アノードガスリサイクルを行うことによって、No. ５セルの電圧低下がほとんどなくなり、ばらつきを抑えることができ、さらに燃料利用率を増大させることができた。最終的には９０％の高燃料利用率条件でもセル電圧は一定レベル以上を保ち、安定運転が可能であることを実証した。

このときのアノードガスリサイクル率によるスタック（電池）効率（(2-17)式で定義）の変化を図４．１８に示した。図からわかる様にアノードガスリサイクル率７１％で全燃料利用率９０％が実現でき、そのときの電池効率は５３．３％となった。電池効率が第３章で示した天然ガス利用システムの概算値（約４７％）よりも高いのは、今回の試験では、電圧が若干低いにもかかわらず、燃料利用率が高く設定できたことによるものである。

この様なセル電圧のばらつきは、利用率増大の場合と同様に、供給ガス量が減少する部分負荷運転では、特に顕著に現れるものと考えられる。アノードガスリサイクルはその様な部分負荷運転時にもセル電圧のばらつきを低減できる有効な方式であると考えられる。

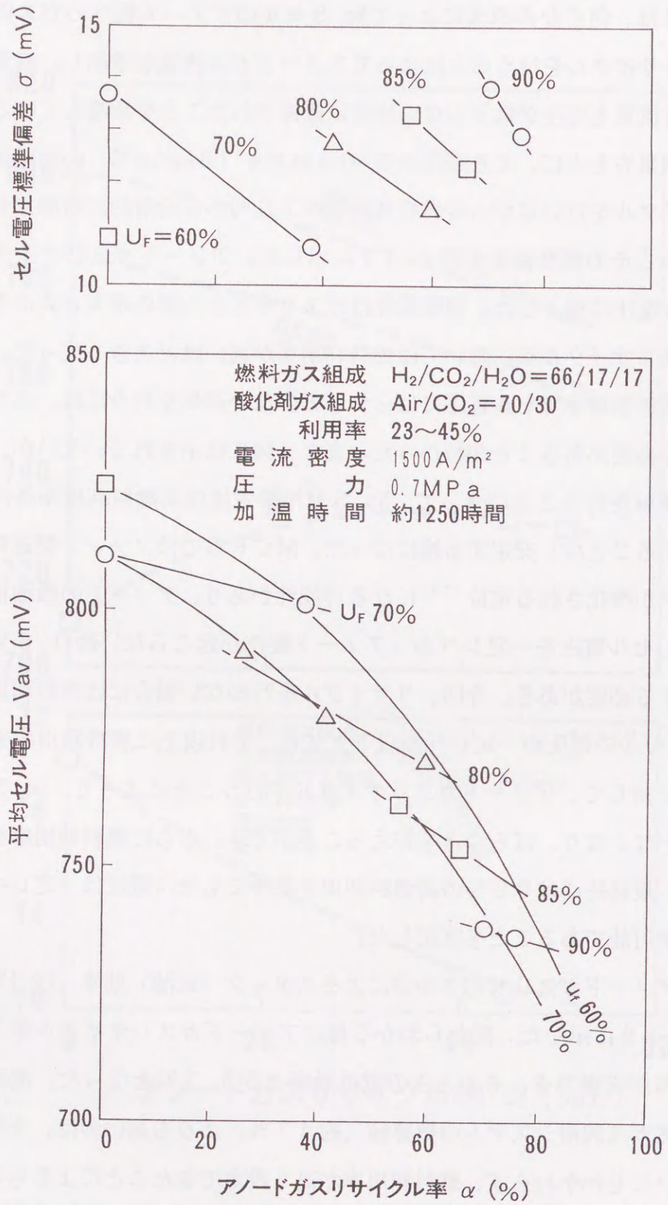


図4.17 アノードガスリサイクルに伴う電圧変化と標準偏差（0.69MPa）

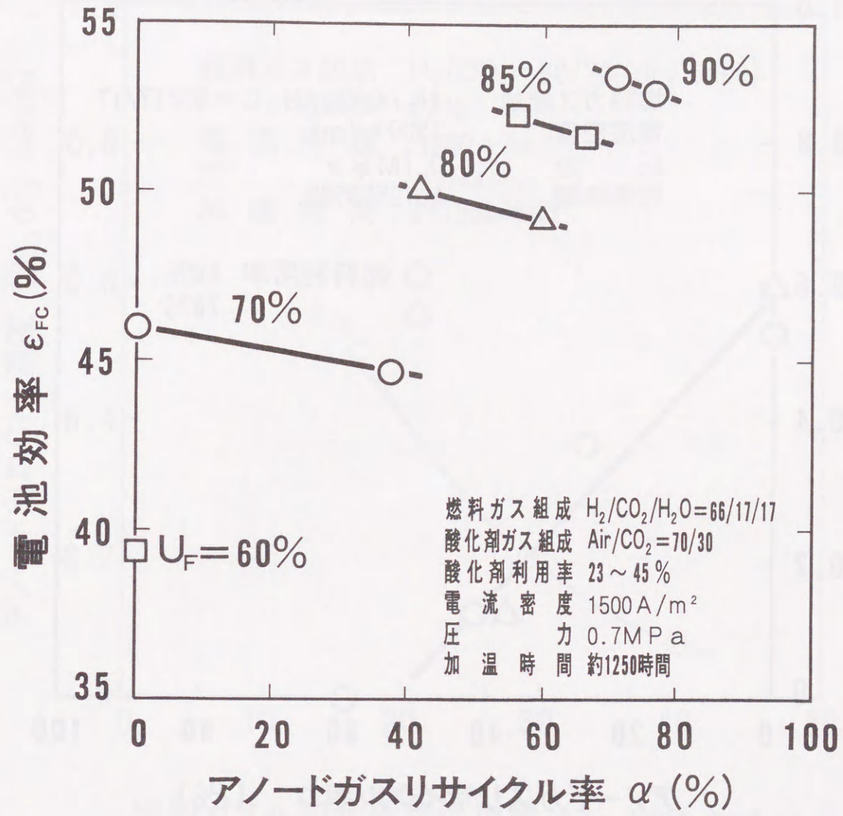


図4.18 アノードガスリサイクルと電池効率との関係（0.69MPa）

(3) アノードガスリサイクルとCH_4生成

本スタックでは、基本特性の項において述べた様に、アノードガスリサイクルなしの運転状態においてCH_4の生成が観測された。図4.19は0.69MPa｛6kg/cm²G｝においてアノードガスリサイクル率の変化に伴う排出ガス中のCH_4濃度の変化を示したものである。

リサイクル率の増加にともなって、燃料利用率にかかわらずCH_4濃度は減少し、リサイクル率約50%以上においてアノード排出ガス中にCH_4は認められなくなった。これはCH_4生成が(2-5)式のメタネーション反応によって起こり、アノードガスリサイクルを行うことによって、発電でアノード側に発生したH_2Oを多量に含んだアノード出口ガス

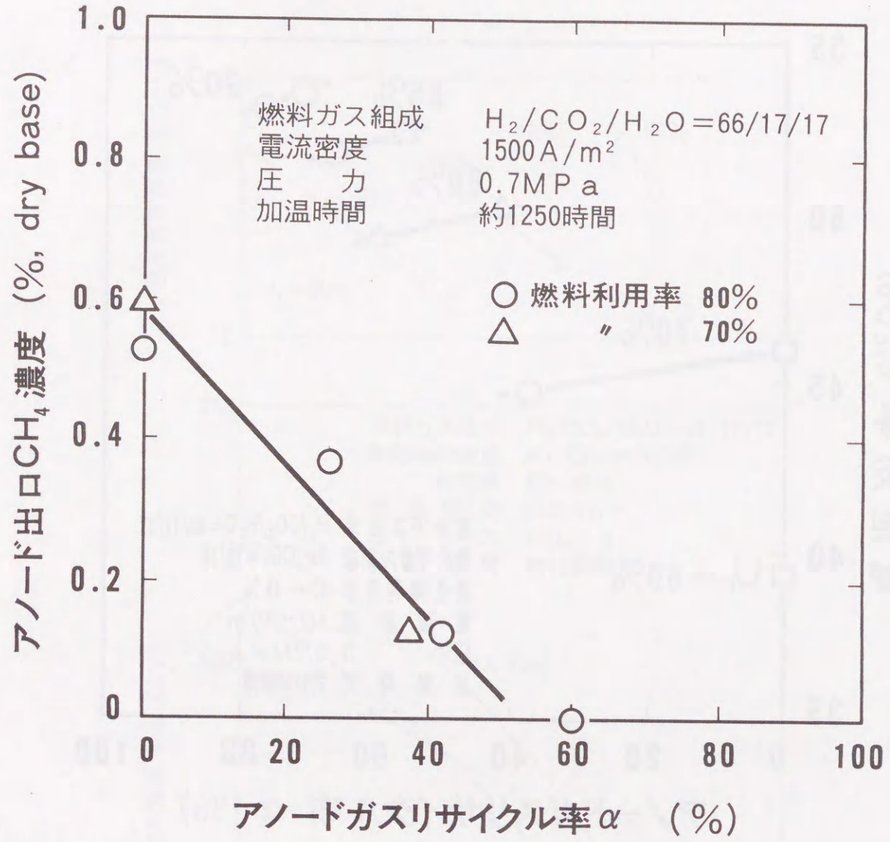


図4.19　アノードガスリサイクル率と生成CH_4濃度の関係

が供給側燃料に混合されて、そのH_2O分率が増加し、(2-5)式によるCH_4の生成を抑制したためと考えることができる。この様に、アノードガスリサイクルを併用すれば、CH_4生成を抑制できることも明らかとなった。

CH_4生成を抑制する方法として知られているもう一つの方法である水蒸気添加による抑制の効果を比較のために試験した。図4.20は0.69MPaにおける燃料ガスへの水蒸気添加量と生成CH_4の関係を示したものである。加湿量の増加にともなって生成CH_4の濃度は減少し、小型単セルでの試験結果を改めて確認した。しかしながら、本方式では、設備の持つ最大可能量まで加湿量を増大しても生成CH_4濃度をゼロとすることはできなかった。

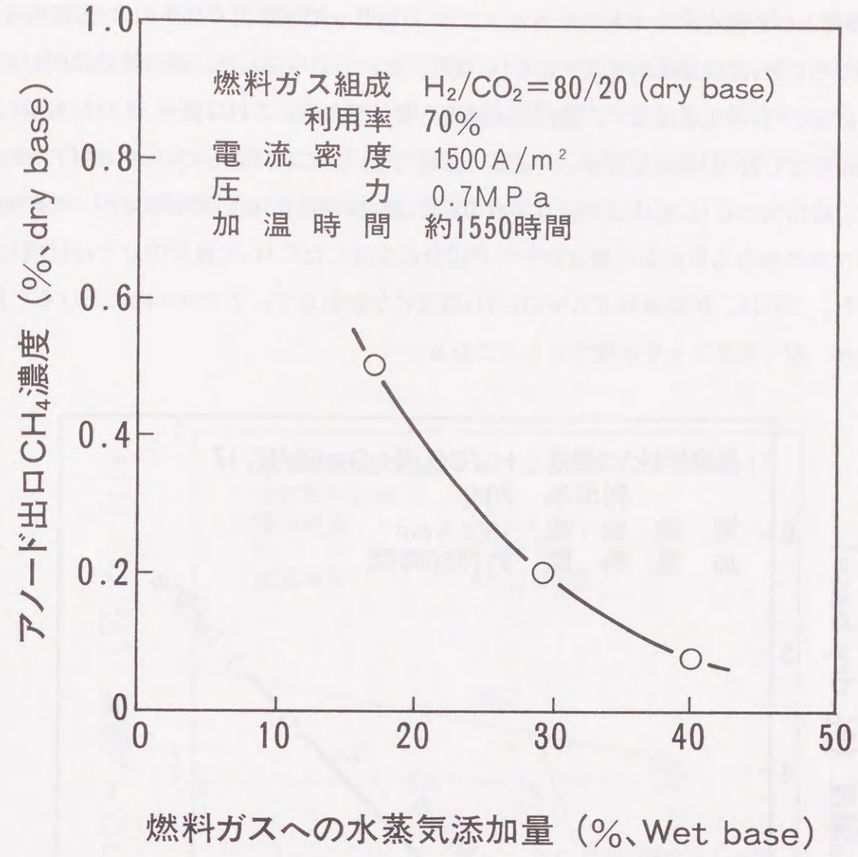


図4.20　燃料ガスへの水蒸気添加と生成CH_4濃度の関係

次に、アノードガスリサイクル率の増大がCH_4の生成を抑制するのみならず、CH_4濃度を低減している可能性について検討するため、供給燃料中にあらかじめ若干のCH_4を含んだ場合について排出されるCH_4濃度を調べた。天然ガスを燃料としたMCFC発電システムにおいては、内部改質方式を除いて外置きの水蒸気改質器が用いられ、CH_4がH_2やCOに改質されてからMCFCに供給される。この場合、改質器の運転条件にもよるが、若干量のCH_4が改質しきれずに残CH_4（通常2～3%程度）としてそのままMCFCに供給される。本試験は、この残CH_4量を模擬したものであり、供給燃料中にCH_4ボンベからCH_4を注入して実施した。

図4.21はアノードガスリサイクルを行わない場合の供給側の注入CH_4濃度と排出側

CH_4濃度との関係を示したものである。０．３０ＭＰａでは排出ガス中のCH_4濃度は供給ガス中のCH_4濃度は供給ガス中のCH_4濃度に比例して増加した。供給側の濃度がゼロの場合にはCH_4の生成はなく、排出側の濃度もゼロである。これは図４．１０にも示した様に低圧側でCH_4が発生しなかった結果に矛盾しない。これに対して０．６９ＭＰａの場合には、排出側のCH_4濃度は供給ガス中のCH_4濃度の増加に伴い増加するが、その増加分はいずれの場合も供給側の濃度がゼロの場合に生成したCH_4の濃度の分とほぼ同じ値となった。これは、供給燃料ガス中のCH_4濃度にかかわらず、スタック内におけるCH_4生成量が一定であることを示唆するものである。

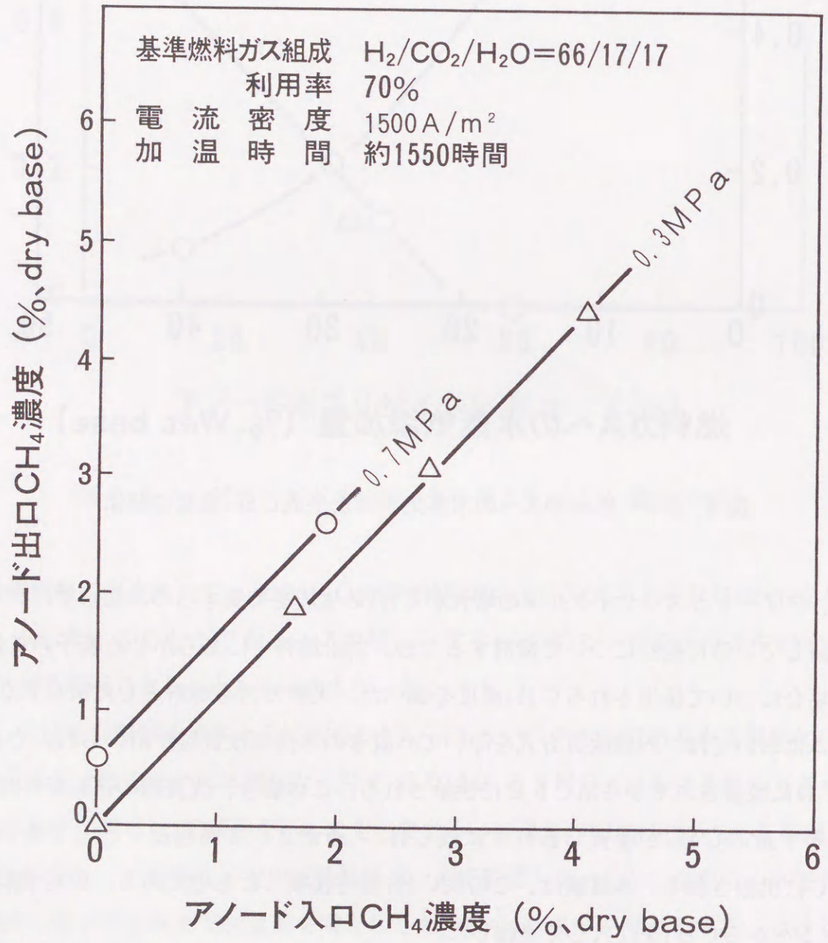


図４．２１　注入CH_4濃度に対する出口CH_4濃度の関係

次に供給ガス中のCH_4濃度を一定としてアノードガスリサイクルを行い、排出ガス中のCH_4濃度を測定した結果を図４．２２に示す。供給ガス中の濃度がゼロの時にはアノードガスリサイクルによって排出ガス中のCH_4濃度をゼロとすることができたが、供給ガス中にCH_4が含まれる場合にはアノードガスリサイクル率を８０％程度まで増加させても供給ガス中の濃度以下にすることはできなかった。

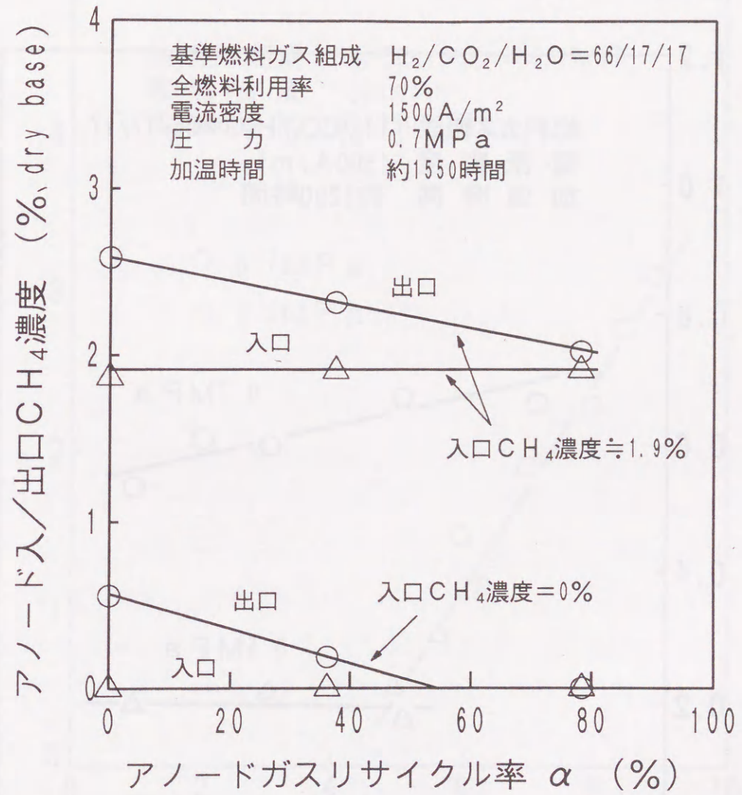


図４．２２　CH_4注入の有無によるアノードガスリサイクル率と生成CH_4濃度の関係

これらの結果から供給ガス中にＣＨ$_4$が含まれる場合にはそのＣＨ$_4$はＭＣＦＣ内での新たなＣＨ$_4$生成にはほとんど無関係であり、供給ガス中に含まれるＣＨ$_4$の分解はほとんどないものと考えられる。すなわちアノードガスリサイクルはＣＨ$_4$の生成を抑制する効果はあるが、低減する効果はないものといえる。

ＣＨ$_4$生成についてより詳細に知るため、電池内における燃料ガスの滞留時間と(2-5)式によるＨ$_2$からＣＨ$_4$への転化率との関係を検討した。図４．２３はアノードガスリサイクルを行わない場合の燃料利用率による生成ＣＨ$_4$濃度の違いを示したものである。０．６９ＭＰａの場合には、利用率の増加によってわずかにＣＨ$_4$濃度は減少する傾向があるが、０．４９ＭＰａの場合には、ほとんど変化は認められなかった。

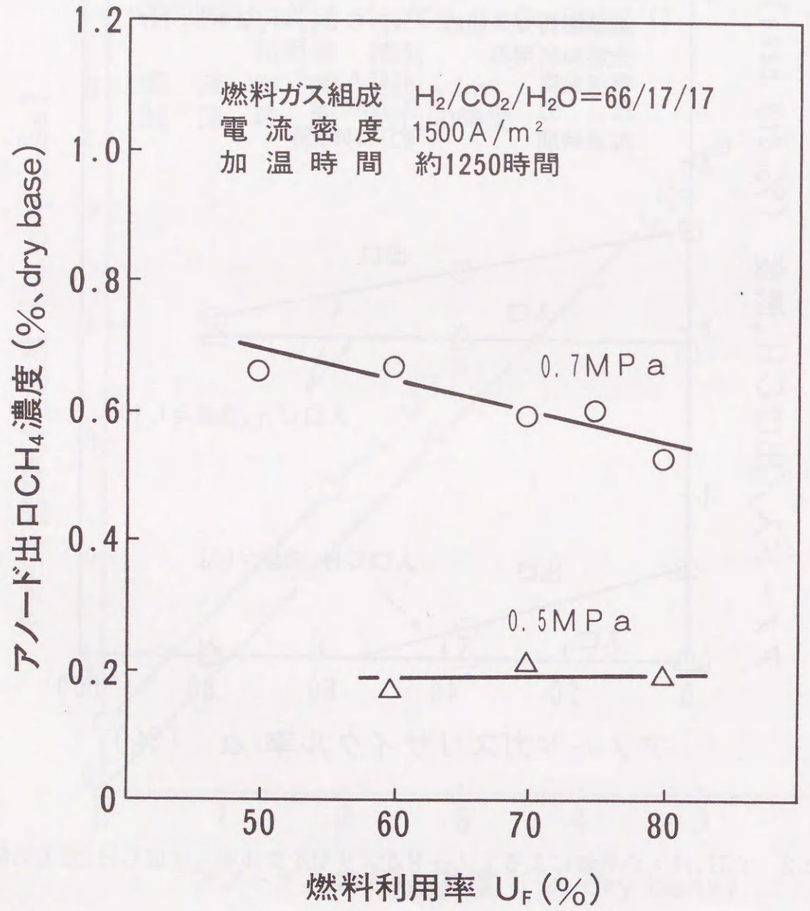


図４．２３　燃料利用率と生成ＣＨ$_4$濃度の関係

これらの測定結結果をもとに、燃料ガスの電池内での滞留時間とＣＨ$_4$転化率の関係を示したのが図４．２４である。滞留時間は０．１０ＭＰａ、燃料利用率６０％の場合の滞留時間に対する比で示した。負荷電流は同一であるが、発電にともなうガスの発生による滞留時間への影響は無視した。ＣＨ$_4$転化率χ_{CH_4}は(4-12)式に示す様に発電に使用されて残ったＨ$_2$を原料として考え、その内のＣＨ$_4$生成に使用されたＨ$_2$をもとにして算出した。

$$\chi_{CH_4} = \frac{\text{生成CH}_4\text{量}}{4\times(\text{供給H}_2\text{量}-\text{発電に使用したH}_2\text{量})} \qquad (4\text{-}12)$$

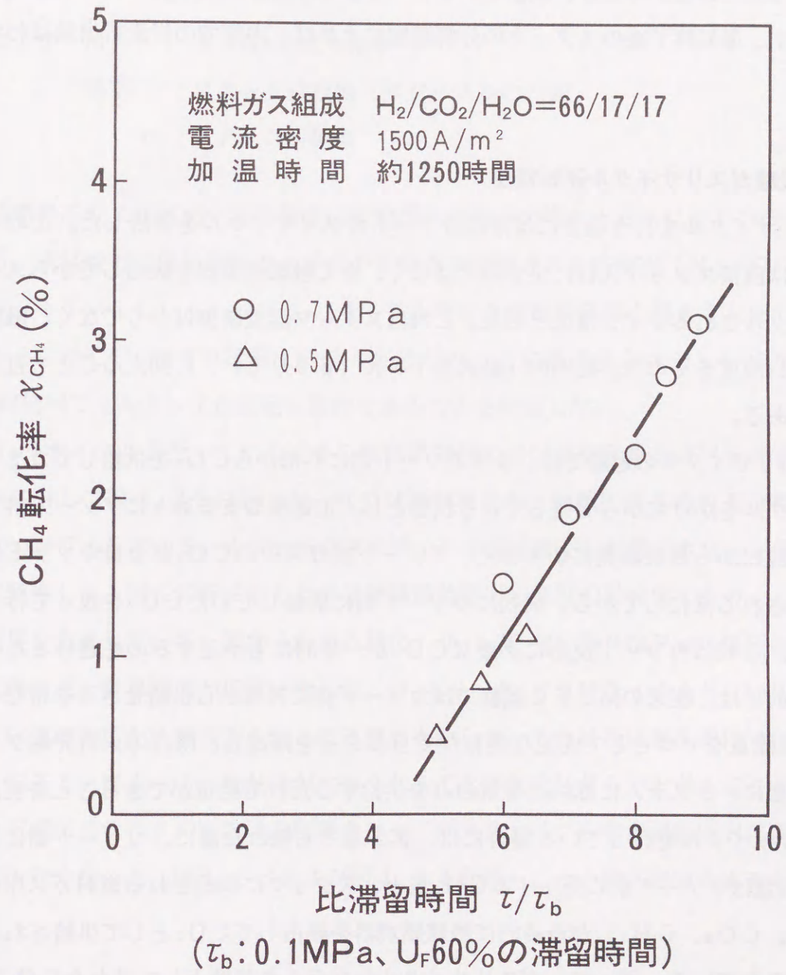


図４．２４　滞留時間とＣＨ$_4$転化率の関係

図に示される様に電池内部でのCH_4生成には燃料ガスの電池内での滞留時間が関与していることがわかった。この結果から、図４．１９と図４．２０に見られたアノードガスリサイクル方式と水蒸気添加方式の比較において、アノードガスリサイクル方式が生成CH_4濃度をゼロにできたのは、ガスリサイクルによって電池内部での滞留時間を大幅に減少できたことが関連しているものと考えられる。

なお、固体炭素の析出については、本試験ではリサイクルなしの場合にも経験的に炭素が析出しないガス条件としており、実験によるアノードガスリサイクルの炭素析出抑制への効果は検証できなかったが、試験中のアノード側での固体炭素の閉塞による圧損上昇は認められず、運転終了後のスタックの分解観察によれば、内部での炭素析出量はわずかであった。

4.3.5　炭酸ガスリサイクル運転特性

CO_2リサイクルを行う場合には常にカソードガスリサイクルを併用した。このリサイクルガスは直接スタック入口に戻すのではなく、全て触媒燃焼器を経由してからスタックにリサイクルされるライン構成とした。これはスタック温度制御ばかりでなく、触媒燃焼器の出入口温度をその許容範囲内（最大８７３Ｋ｛６００℃｝）に抑えることも目的にしたためである。

本CO_2リサイクルの起動では、まずカソード側に外部からCO_2を供給してカソードガスリサイクルをかけながら発電している状態とし、定電流のまま徐々にアノード排ガスを外部への放出から燃焼器側に切り替え、アノード排ガス中のCO_2が全量カソード側へリサイクルされる様にしてから、最初にカソード側に供給していたCO_2を絞って行く方法をとった。これはカソード反応に必要なCO_2が一時的にも不足するのを避けるためである。最終的には、従来のＭＣＦＣ試験ではカソード側に外部から供給せざるを得なかったCO_2供給流量をゼロとして安定な運転ができることを確認し、既存の火力発電プラントと全く同様に、システムに燃料と空気のみを供給するだけで発電ができることを実証した。

CO_2リサイクルを行っている場合には、第３章でも触れた様に、カソード側に供給されるCO_2量はアノードから発生するCO_2量と、スタックに供給される燃料ガス中のＣ成分（CO、CO_2、CH_4）が最終的に触媒燃焼器を経由してCO_2として供給される量の和で制約されている。従って、ガスリサイクルシステムを基準として見た全CO_2利用率U_{CO_2}は燃料利用率と燃料ガス組成を用いて以下の式で表現することができる。

$$U_{CO_2} = \frac{(m_{CO} + m_{CO_2} + m_{CH_4})}{(m_{CO} + m_{CO_2} + m_{CH_4}) + (m_{H_2} + m_{CO})\,U_F} \qquad (4\text{-}13)$$

ここで　m_i　：スタックに供給される燃料ガス中のガス種ｉの分率

また、全CO_2利用率U_{CO_2}はガス分析値をもとに(2-16)式から求めることもでき、さらにリサイクルを含まないスタックを基準として見たワンパスCO_2利用率も次式を用いて求めることができる。

$$u_{CO_2} = 1 - \frac{M_{oCO_2} \cdot M_{iN_2}}{M_{iCO_2} \cdot M_{oN_2}} \qquad (4\text{-}14)$$

ここで　M_x　　：ガス種xのモル分率

添字　ｉ　：スタック供給側（リサイクルの内側）

ｏ　：スタック排出側

供給燃料のガス組成が一定の場合には全燃料利用率の増大とともに全CO_2利用率は増大する。本試験では供給燃料ガス組成を天然ガス改質ガス組成相当（H_2／CO_2／H_2O＝６６／１７／１７）とし、CO_2リサイクル時の全燃料利用率を最大８０％で運転したことから、全CO_2利用率は最大約７６％となり、この様に実システムレベルでの高いCO_2利用率でもスタックが安定に動作できることを確認した。

CO_2リサイクルを行っているときの触媒燃焼器の出口温度変化をカソードガスリサイクル率に対して図４．２５に示した。図では燃料利用率と試験圧力をそれぞれ変化させた場合について示している。カソードガスリサイクル率は前述した様にカソード側の圧損をもとに算出した。図に同時に示したのは触媒燃焼器出口温度の計算値であり、これは断熱火炎温度を意味している。図からわかる様に、０．１０～０．３０ＭＰａの低圧条件においては試験結果と計算結果がほぼ一致した。０．４９～０．６９ＭＰａのより高い圧力範囲においては実測温度が計算値より低くなる傾向を示した。これは高圧側の条件ではガス密度が高くなることによって、放熱量が大きくなることを反映したものと考えることができ、カソードガスリサイクルにおける所要カソードガスリサイクル率が運転圧力によって高圧側ほど少なくなった（図４．１３および図４．１４参照）ことと同じ理由によるものと言える。

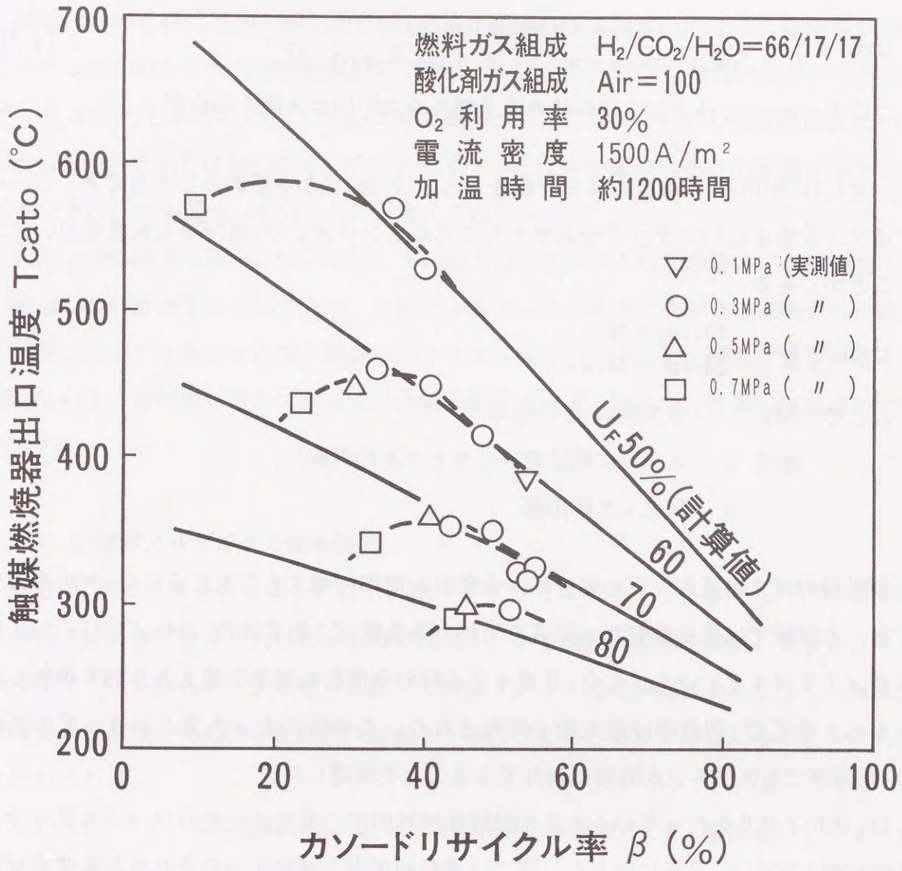


図4.25　CO_2リサイクル時のカソードガスリサイクル率と触媒燃焼器出口温度の関係

4.3.6　各ガスリサイクル特性の比較

これまでに、3種類のガスリサイクル特性についてそれぞれ示してきたが、これらを比較検討するため、リサイクルを行わない場合も含めて、全燃料利用率U_Fに対する平均セル電圧の変化をまとめて図4.26に示した。いずれもスタック中心温度が一定となる様に、全O_2利用率やカソードガスリサイクル率を調節している。アノードガスリサイクルのみの場合の特性はワンパス燃料利用率が常に60%となる場合について示した。燃料利用率が増大すると、全ての場合において平均セル電圧は低下する。その低下率にはいずれの場合でも大きな差異は認められなかった。これは燃料利用率の変化にともなう電圧の変化率に対してはカソード側のガス条件は影響しないことを示している。すなわち図

4.11に比較してもわかる様に、燃料利用率変化とともに調節しているカソードガスリサイクル率変化によるカソードガス側条件が電圧に与える影響はアノード側に比較して小さいと考えることができる。ガスリサイクルモードを比較してみれば、電圧が最も高いのはリサイクルを行わない場合であり、次にカソードガスリサイクルのみの場合、アノードガスリサイクルのみの場合、CO_2リサイクルにカソードガスリサイクルを併用した場合の順で電圧は低くなった。これはリサイクルモードの違いによってスタック供給ガス中の反応成分の分圧が大きく変化し、それによる電圧変化分が各モードの電圧に重畳されたためと考えられる。

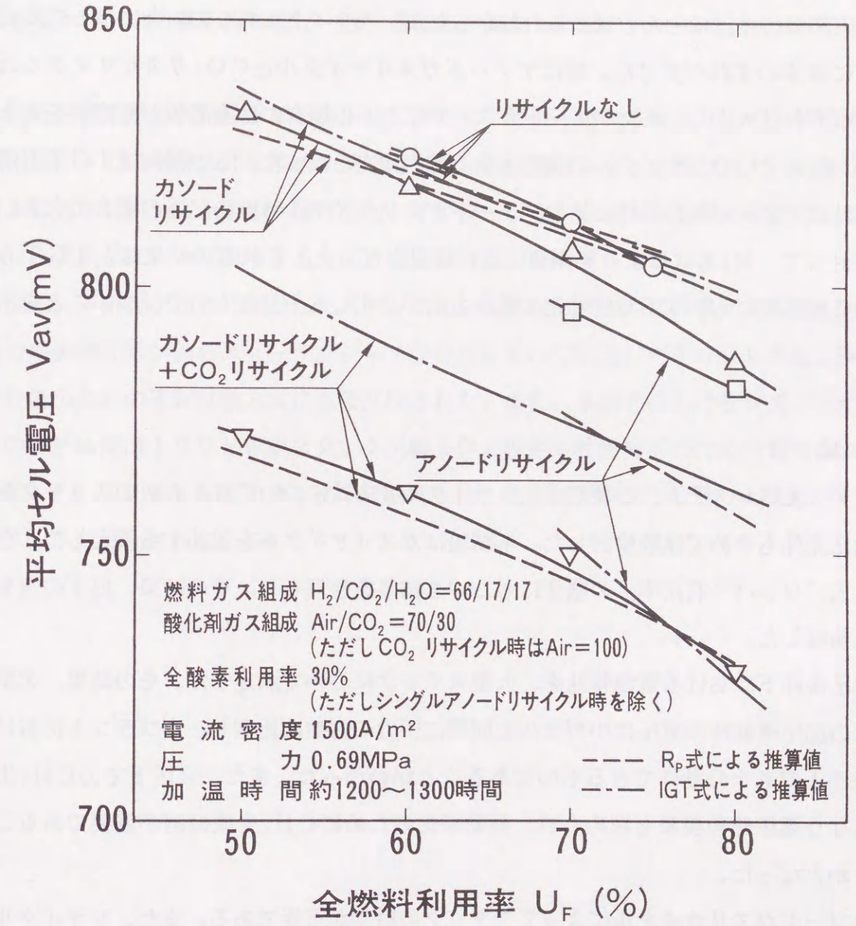


図4.26　各種ガスリサイクルによるスタック性能の変化

ＭＣＦＣ発電システムの設計では電池本体が様々な運転条件において示す電圧の予測が重要となり、第３章ではその一方法として開路電圧Ｅと実効内部抵抗R_pを用いた(3-3)式にもとづきシステム解析を行った。本方式（R_p方式）は、将来の電池特性をより簡便に記述できる方式として利用してきたものであるが、ガスリサイクル運転におけるスタック特性に対して、ＩＧＴ方式（3.3.1(1)項で記述）も含めて比較検討し、その妥当性について評価した。

両式によるガスリサイクル条件での電圧計算値は、図４．２６に併記した。基準電圧にはリサイクルなしで燃料利用率が７０％の実測電圧値を用い、ＩＧＴ方式の変化率の係数は利用率特性などによる測定結果をもとに算出して用いた。リサイクルなしの場合では推算値と実測値の差はほとんど認められなかったが、リサイクルありの場合にはモデル式と実験値に多少の**ずれ**が生じた。特にアノードガスリサイクルとCO_2ガスリサイクルの場合にその**ずれ**は大きく、またアノードガスリサイクルの場合には実測値が推算値を大きく上回り、他の２つのリサイクルの場合と全く逆の傾向となった。この傾向はＩＧＴ方式の場合に特にアノード側の特性に絡むアノードガスリサイクル特性の記述の場合に大きい。これに対して、R_p方式はより実測値に近い結果となった。これらの結果は、ＩＧＴ方式における燃料側に起因する電圧変化の推算方法が必ずしも十分なものではないことを示唆している。

4.4 結 言

ＭＣＦＣ発電システムに必要なガスリサイクル３方式について６ｋＷ級のスタックを用いて加圧条件も含めて試験検討した。本試験はガスリサイクルを記述する量として「全利用率」と「ワンパス利用率」の概念にもとづき結果を整理した。その結果、以下の点を実験的に検証した。

① 加圧条件下における電池特性を、大型スタックについて測定した。その結果、大型スタックの加圧運転時の電圧は小型セルと同様に圧力の対数に比例し、実プラントにおける高圧条件下でも十分動作できるものであることがわかった。また、高圧下でのCH_4生成にともなう電圧飽和現象も認められ、高効率化のためにCH_4生成抑制が重要であることも明らかとなった。

② カソードガスリサイクルによってスタックの冷却が可能である。また、リサイクル率を調整することによってO_2利用率をより広い範囲で設定することができた。

③ アノードガスリサイクルによってスタック内積層セルの電圧のばらつきを低減できる。これによりガス供給不足のセルが存在しても、その特性が改善され、今回燃料利用率を９０％にまで高めることができ、電池効率は約５３％となった。さらに、加圧運転におけるCH_4生成を抑制することができる。ただし既存CH_4の濃度は低減できなかった。

④ CO_2リサイクルによって、既存の火力発電プラントと同様に、システムに燃料と空気のみを供給するだけで発電を行え、かつ実システムと同じ高いCO_2利用率（７６％）でもスタックが安定に動作できることを実証した。

⑤ 従来一般的に利用されているプラント発電効率解析のための電池性能予測式について加圧下でのガスリサイクル試験結果と比較検討した。その結果、本研究で用いたR_p式による電圧予測は比較的実特性に一致することが分かった。

以上の結果から、ＭＣＦＣの実用化にあたって必要不可欠なガスリサイクルを併用した加圧条件下での電池の運転技術が確立できた。本技術は、より大型のスタック運転やシステムの運転に対して、手順、操作方法、インターロック方式などを種々反映できるものであり、実用化に大いに寄与するものと考えられる。

なお、本研究を通じて開発したスタックの加圧運転方式やガスリサイクル運転方式は、電力中央研究所が国のニューサンシャイン計画において実施した１００ｋＷ級スタック性能評価のための運転試験方式に直接反映された。また、本研究におけるシステムやスタックの解析結果は１００ｋＷ級スタック試験条件の設定や性能解析のための重要な参照情報となった。１００ｋＷ級スタックの試験結果は、現在建設中の１０００ｋＷ級パイロットプラントに反映されている。

第５章　溶融炭酸塩型燃料電池システムの非定常発電特性

５．１　緒　言

加圧・ガスリサイクル運転は前章に示した様に実際の大型スタックを用いてその運転状態が実現でき、得られた定常特性試験結果から、その高効率化への有効性が実証された。さらにＭＣＦＣ発電システムの実現性を高いものとするためには、次の段階としてその非定常特性の把握が重要となる。

発電システムの非定常特性の検討は、電池をはじめとする構成各機器の特性をより明らかとし、その設計・開発に有用であるばかりでなく、機器の組み合わせからなる発電システムとしての起動・停止・運転条件変更など、システムの基本的操作と制御手法の確立に不可欠である。この場合、電池本体の非定常特性を分布系でモデル化し解析すれば内部温度分布や電流密度分布の時間変化が推定でき、その過昇温などを回避する適切な運転モード、制御方式を検討できる。また、システム全体をモデル化し解析すれば電池と他機器との相互作用によるシステムとしての特性の主要因が推定でき、それにもとづくより最適な制御方式の検討が可能となる。

本章では、ガスリサイクル試験において実施した、起動を含めてのスタックの非定常特性を示すとともに、スタックおよびシステムを対象に開発した非定常モデルについて述べ、実際の試験結果との比較検討を行い、電池内部の温度分布変化や加圧ガスリサイクル試験特性の主要因を推定・評価する。

５．２　スタック非定常運転特性

５．２．１　起動特性

ＭＣＦＣサブシステムにおけるCO_2リサイクル試験において、前章での定常特性測定ではリサイクル開始まではカソード側に供給する空気にCO_2を系外から供給混合し、リサイクル完了後にその供給を停止して、リサイクル運転を実現させた。このCO_2を最初から系外から供給せずにプラントを起動することは、実プラントでの必須運転モードになるものと予想され、最も基本的な動的特性の一つである。そこで、スタック非定常特性として、CO_2無補給起動について前章の６ｋＷ級スタックを用いて試験検討した。

起動は常圧にて、まず無負荷状態のスタックに燃料と空気を供給してそれぞれ外部に排出している状態から、CO_2リサイクルラインを結合して触媒燃焼器に着火し、燃料の外部への直接排出ライン（アノード差圧調節弁、図４．２の弁①）を閉じて、供給燃料中に

含まれる炭素分全量をCO_2としてカソード側へ供給した。その後の起動チャートを図５．１に示す。負荷を段階的に増大させてリサイクルCO_2量を増大させ、最終的に定格電流値（１５００Ａ／m^2）とした。段階的に負荷電流値を増大させたのは、電流増大にともなってアノードで増加したCO_2が配管を経由してカソード側に到達するまでの時間遅れを考慮し、急激な負荷上昇によるカソード側での一時的なCO_2不足を避けるためである。

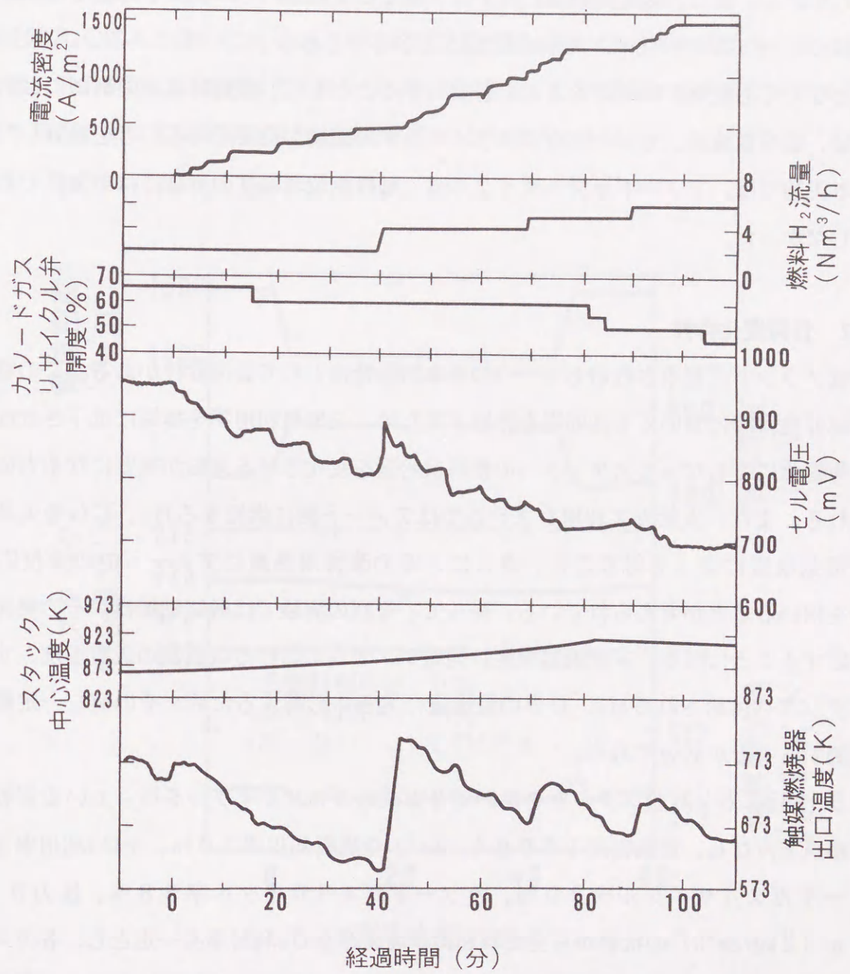


図５．１　CO_2ガス無補給起動試験

このＣＯ₂無補給起動において、考慮すべき重要なもう一点は触媒燃焼器出口温度であり、今回はこれを最高許容温度８７３Ｋ｛６００℃｝以下とする起動方式とした。そのため発電開始前には燃料流量を絞っておき、負荷増加とともにアノード排ガスの発熱量が低下して徐々に燃焼器温度が低下していくことを確認しながら、段階的に燃料流量を増加した。試験結果を見ると燃料流量増加時には触媒燃焼器出口温度は大きく上昇している。また、これらの操作ではカソードガスリサイクル率の調節を併用した。

スタック電圧は段階的な負荷増加ならびにリサイクル率の変更の影響を受けて段階的に低下している。また、発電開始後にスタック温度は上昇し、その後低下に転じているが、これはカソードガスリサイクル量の変更によるものである。この様に、ＣＯ₂を最初から補給しなくても発電が開始できることを実証するとともに、燃焼器温度の制御には供給燃料流量、負荷電流値、カソードガスリサイクル率の協調が重要であることを検証した。なお、本実験では、アノードガスリサイクルは、触媒燃焼器温度の制御には無関係であり、適用しなかった。

5.2.2　負荷変化特性

発電プラントに要求されるもう一つの基本的動特性として負荷変化がある。この場合、特に部分負荷時においても高効率を維持するため、全燃料利用率を極端に低下させない様に負荷変化にともなってスタックへの燃料供給量を変化させる運転が重要になるものと予想される。また、天然ガス利用システムではアノード側に供給するＨ₂、ＣＯを天然ガスの水蒸気改質によって得ること、さらに、その改質用熱源にアノードでの未反応Ｈ₂、ＣＯを用いることが考えられている。従って、今回の実験では触媒燃焼器がその熱発生源に対応することになる。本燃焼器温度は発電システムにおける改質器の改質温度、すなわちスタックへ供給されるＨ₂、ＣＯの製造量に大きく影響するため、その値を一定範囲内に制御することが必要である。

図５．２は、６ｋＷ級スタックを用いて３方式のガスリサイクルを行っている運転状態を定格点とみなし、電流密度１５００Ａ／ｍ²、全燃料利用率７０％、全Ｏ₂利用率３０％、アノードガスリサイクル率２０％、カソードガスリサイクル率５８％、圧力０．３０ＭＰａ｛2kg/cm²G｝の状態から全燃料利用率および全Ｏ₂利用率を一定とし、各ガスリサイクル流量調節弁の開度を固定して、１０００Ａ／ｍ²まで負荷を減少させ、一定時間後に再び１５００Ａ／ｍ²まで増加させた試験結果を示したものである。負荷変化率は２．５

Ａ／（ｍ²・ｓ）に設定した。この値は、電流密度１５００Ａ／ｍ²を定格点とすれば１０％／分の変化率に相当し、通常の火力発電所の負荷変化速度（通常２～５％／分）に比べて十分速い。

図からわかる様にスタック電圧は負荷変化にともなって増減した。負荷変更終了直後には電圧に若干のオーバーシュートが見られた。また、スタック中心温度も負荷変更後にゆっくりと減増した。燃焼器出口温度に関しては負荷変更によっても大きな変動は認められず、ほぼ一定とすることができた。これは定利用率としたことによって負荷電流値によらず燃焼器入口ガスの発熱量（組成）が一定で、その流量と空気流量との比も一定であったためと考えられる。これに対して、ガス利用率を制御せず、供給ガス流量を一定とした場合には、低負荷時に燃焼器温度が約１００Ｋ上昇した。この様に、ガスリサイクル運転における負荷変化は定利用率運転が有効であることを実証できた。

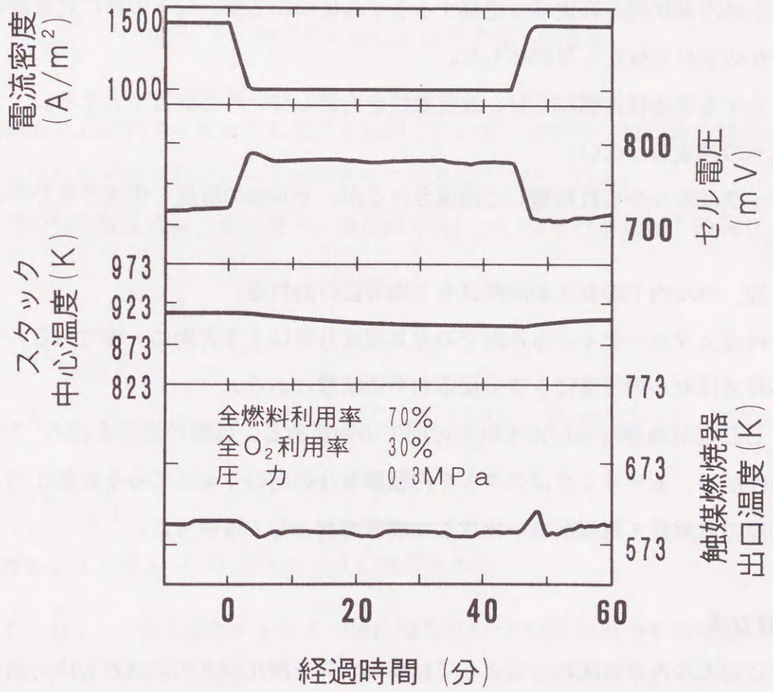


図５．２　ガスリサイクル条件での定利用率負荷変更試験

5．3　スタック非定常特性の評価

5.3.1　スタック非定常モデル

スタック特性のモデル解析は、面内を微少区間に区切って各区間に局所的な電池特性を与えることによって２次元での面内の温度や電流分布を求める手法が用いられているが、初期は、大面積の単セルを対象としたものであった[(1)(2)]。その後、積層方向の熱伝導がより詳しく検討される様になり、電池を平板型の熱交換器と見なしてその伝熱特性を実験的に調べたり[(3)(4)]、その結果に基づいて電極反応を含めた解析が行われる様になった[(5)]。また、反応に伴う物質移動を導入した解析も試みられる様になり[(6)]、これらの大面積単セルの解析を経て、スタック積層方向の３次元での内部分布も解析される様になってきた[(7)]。しかし、これらの解析手法は静的特性に限定されたものであり、ＭＣＦＣの運転・制御手法や安全性・信頼性の確立の観点から不可欠の、動的な特性解析はほとんど行われていなかった[(8)(9)]。ここでは新たに開発した非定常スタックモデルについて述べる。

(1) 基本条件

スタックの内部状態を非定常で把握するモデルについては、以下の様に対象範囲を限定しいくつかの条件を仮定し単純化した。

①対象とする電池は内部にCH_4改質触媒を内蔵しない外部改質型とする。

②外部への熱放散はない。

③スタックはセルを多数積層して構成されるが、セル毎の温度・電流密度分布の差異はない。

④セル間、セル内でのガスの流配は全て均等に行われる。

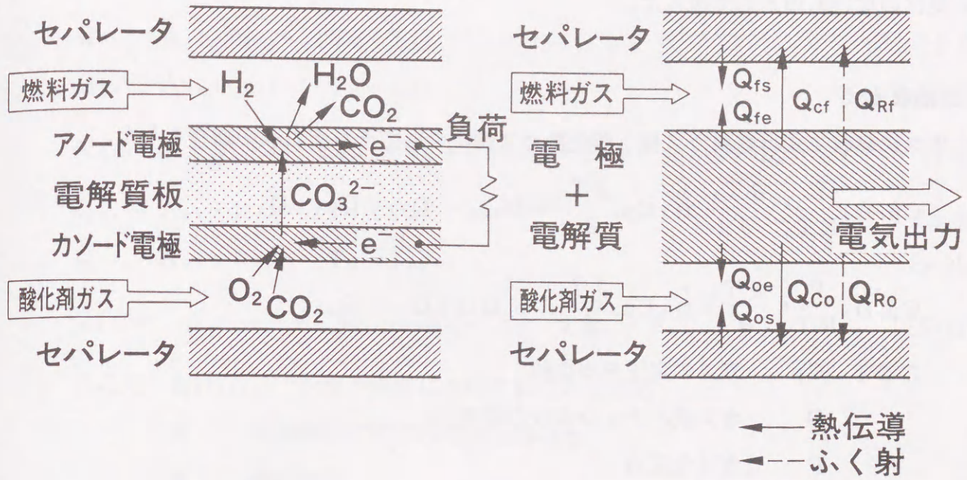
⑤セル内ガスフローチャンネル内でのガス濃度分布は上下方向に一様である。

⑥燃料ガスはセル内で常にシフト反応の平衡状態にある。

対象とした電池構造ならびにそれらの間での物質あるいは熱の授受を図５．３に示す。前述の条件から、モデリングはスタック内積層セルの内の１セルのみを対象に行った。また、この際の電解質・電極板は一体化した構成部材として取扱った。

(2) 物質収支式

ＭＣＦＣのセル内ガス流れ方式としては燃料ガスと酸化剤ガスの流れ方向の組合せによって直交流、並行流、対向流の３つの基本的パターンがあるが、今回のモデリングではこれら３種を全て対象とした。以下の式では直交流の場合を基準に、燃料ガスの流れをｘ方



(a)物質移動　　(b)熱移動

図５．３　ＭＣＦＣ内における物質・熱移動

向、酸化剤ガスの流れをｙ方向として式を記述している。並行流、対向流の場合には、酸化剤ガスの流れをそれぞれｘ、－ｘ方向として取り扱うことになる。

電池内部の物質収支式は、燃料ガス、酸化剤ガスについてそれぞれ以下の通りとした。

$$\frac{\partial \dot{n}_i}{\partial x} = k \frac{J}{2F} \tag{5-1}$$

（ただし、ｉ＝（H_2+ＣＯ）でｋ＝－１、ｉ＝CO_2、H_2Oでｋ＝１、他でｋ＝０）

$$\frac{\partial \dot{n}_i}{\partial y} = k \frac{J}{2F} \tag{5-2}$$

（ただし、ｉ＝O_2、CO_2でｋ＝－１、他でｋ＝０）

ここで　$\dot{n}_i$　:ガス流れチャンネル単位幅当りのガス種ｉの局所モル流量

ｉ　:ガスの種類

Ｊ　:局所電流密度

また、アノード側でのCH_4、N_2、カソード側でのH_2O、N_2は反応に関与せず、流量に変化のないものとして扱った。

(3) 熱収支式

ガスの熱収支式は燃料ガス側、酸化剤ガス側についてそれぞれ次の通りとした。

$$Cp_f D_f \frac{P}{RT_f} \cdot \frac{\partial T_f}{\partial t} + \dot{n}_f Cp_f \frac{\partial T_f}{\partial x} + Q_{REA} = Q_{fe} + Q_{fs} + Q_{gf} \quad (5\text{-}3)$$

$$Cp_o D_o \frac{P}{RT_o} \cdot \frac{\partial T_o}{\partial t} + \dot{n}_o Cp_o \frac{\partial T_o}{\partial y} = Q_{oe} + Q_{os} + Q_{go} \quad (5\text{-}4)$$

ここで　Cp　:ガスの定圧モル比熱

D　:ガス流れチャンネルの高さ

P　:ガス全圧力

T　:局所温度

t　:時間

$\dot{n}$　:ガス流れチャンネル単位幅当りのガスの局所全モル流量

Q　:局所熱流束

添字の意味は、以下の通り。

f　:燃料ガス

REA　:燃料ガス内でのシフト反応

e　:電解質電極板

s　:セパレータ

fe　:燃料ガス／電解質・電極板間

fs　:燃料ガス／セパレータ間

gf　:反応による燃料ガス種の移動

o　:酸化剤ガス

oe　:酸化剤ガス／電解質・電極板間

os　:酸化剤ガス／セパレータ間

go　:反応による酸化剤ガス種の移動

上記（5-3)式、(5-4)式において部材間の熱流速Qを表す項については、以下で表現できるものとした。

$$Q_{REA} = \Delta H_{shift} \cdot \frac{\partial \dot{n}_{co}}{\partial x} \quad (5\text{-}5)$$

$$Q_{fe} = A_{fe} \cdot h_{fe} \cdot (T_e - T_f) \quad (5\text{-}6)$$

$$Q_{fs} = A_{se} \cdot h_{se} \cdot (T_s - T_f) \quad (5\text{-}7)$$

$$Q_{gf} = \frac{J}{2F} \cdot (-Cp_{H2} \cdot T_f + Cp_{H2OA} \cdot T_e + Cp_{CO2A} \cdot T_e) \quad (5\text{-}8)$$

$$Q_{oe} = A_{oe} \cdot h_{oe} \cdot (T_e - T_o) \quad (5\text{-}9)$$

$$Q_{os} = A_{os} \cdot h_{os} \cdot (T_s - T_o) \quad (5\text{-}10)$$

$$Q_{go} = \frac{J}{2F} \cdot (-Cp_{CO2C} \cdot T_o - \frac{1}{2} Cp_{O2} \cdot T_o) \quad (5\text{-}11)$$

ここで　ΔH_{shift} :シフト反応におけるCOの反応熱

A　:電極面積に対する電熱面積の比

h　:熱伝達率

構成部材の熱収支式は電解質・電極板とセパレータ板についてそれぞれ以下とした。

$$L_e Cp_e \rho_e \cdot \frac{\partial T_e}{\partial t} = L_e \lambda_e \left(\frac{\partial^2 T_e}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T_e}{\partial y^2} \right) - Q_{Cf} - Q_{Co} - Q_{fe} - Q_{oe} - Q_{Rf} - Q_{Ro} + Q_{GEN} - Q_E - Q_{gf} - Q_{go} \quad (5\text{-}12)$$

$$L_s Cp_s \rho_s \cdot \frac{\partial T_s}{\partial t} = L_s \lambda_s \left(\frac{\partial^2 T_s}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T_s}{\partial y^2} \right) - Q_{fs} - Q_{os} + Q_{Cf} + Q_{Co} + Q_{Rf} + Q_{Ro} \quad (5\text{-}13)$$

ここで　L　:代表厚みまたは代表長さ

ρ　:モル密度

λ　:熱伝導率

ΔH_{H2O}:電極・電解質板の温度T_eでのH_2とO_2によるH_2O（水蒸気）の生成熱（H_2のT_eでのLHV）

添字の意味は、以下の通り。

Cf　:燃料ガス側の熱伝導

Co　:酸化剤ガス側の熱伝導

Rf　:燃料ガス側の輻射

Ro　:酸化剤ガス側の輻射

GEN　:水蒸気の生成反応

E　:発電による電気出力

上の(5-12)式、(5-13)式において部材間の熱流速Qを表す項については、(5-5)式~(5-11)式と、以下の式で表現できるものとした。電池特有の熱流束の項はQ_{GEN}、Q_Eであり、発電による電池温度の上昇は全て(5-18)式のQ_{GEN}に端を発することになる。

$$Q_{Cf} = A_{Cf} \cdot \frac{\lambda_{ac}}{L_{esf}} \cdot (T_e - T_s) \tag{5-14}$$

$$Q_{Co} = A_{Co} \cdot \frac{\lambda_{cc}}{L_{eso}} \cdot (T_e - T_s) \tag{5-15}$$

$$Q_{Rf} = \frac{\sigma (T_s^4 - T_e^4)}{1/(A_{fs}\varepsilon_s) + 1/(A_{fe}\varepsilon_e)} \tag{5-16}$$

$$Q_{Ro} = \frac{\sigma (T_s^4 - T_e^4)}{1/(A_{os}\varepsilon_s) + 1/(A_{oe}\varepsilon_e)} \tag{5-17}$$

$$Q_{GEN} = -\frac{J}{2F} \cdot \Delta H_{H2O} \tag{5-18}$$

$$Q_E = J \cdot V \tag{5-19}$$

ここで　σ　:ステファン・ボルツマン定数

ε　:輻射率

添字の意味は、以下の通り。

ac　:アノード側カレントコレクタ

cc　:カソード側カレントコレクタ

esf　:燃料ガス側の電解質・電極板／セパレータ間

eso　:酸化剤ガス側の電解質・電極板／セパレータ間

(4) 電極特性式

電池特性の表現式はR_pを用いた(3-3)式を基本とした。R_pには電池特性をよりよく表現するために、定数でなく電力中央研究所がこれまでに開発した以下の性能相関式[10]を適用した。

$$R_p = A_R \cdot \exp\left(\frac{-\Delta H_R}{RT_e}\right)$$

$$+\exp\left(\frac{-\Delta H_A}{RT_e}\right) \cdot \ln\left(R_{0A} \cdot \left(\frac{P_{H2}}{1.01\times10^5}\right)^a \cdot \left(\frac{P_{CO2A}}{1.01\times10^5}\right)^b \cdot \left(\frac{P_{H2OA}}{1.01\times10^5}\right)^c\right)$$

$$+\exp\left(\frac{-\Delta H_C}{RT_e}\right) \cdot \ln\left(R_{0C} \cdot \left(\frac{P_{O2C}}{1.01\times10^5}\right)^d \cdot \left(\frac{P_{CO2C}}{1.01\times10^5}\right)^e\right) \tag{5-20}$$

ここで　A_R　:内部抵抗の頻度因子

ΔH_R　:内部抵抗の活性化エネルギー

ΔH_A　:アノード反応の活性化エネルギー

R_0　:局所セルの分圧に影響されない抵抗相当値

P_i　:ガス種i の分圧

ΔH_C　:カソード反応の活性化エネルギー

a～e　:対象とするセル構成部材による特有の定数

5.3.2　実発電特性との比較・評価

(1) 実電池特性との比較

以上のモデル式に基づき、差分法による非定常特性解析を行い、実電池特性と解析結果との比較・評価を行った。図５．４にその電圧変化の比較を示す。

実電池特性は、ガスリサイクル試験に用いたスタックとは異なるスタックによって得られたものである。本スタックの出力は、熱的特性の検討に必要な最小容量と考えられる１０ｋW級で、電極面積が０．２m^2（電極形状は０．５ｍ×０．４ｍ）、４０セル積層の内部マニフォールド、並行流方式のものである。本電圧変化は、燃料ガス、酸化剤ガスともに一定の供給流量とし、電池負荷電流をランプ状に増加させた条件で実測した。負荷増加速度は１．７Ａ／（m^2・ｓ）であり、１０００Ａ／m^2まで増加させた。また、途中５００Ａ／m^2の電流密度において、電圧測定のための３００ｓのホールド状態を挿入した。

一方、解析は実電池の仕様や試験条件をもとに、セル面内を５×５のメッシュに区切って行った。計算の時間刻みは０．０２ｓとした。解析においては(5-20)式の係数は、小型単セルの実測結果を基に決定したものを用いた。この単セル構成部材の仕様は比較対象とした１０ｋW級スタック構成部材の仕様とほぼ同一である。図に示される様に電圧の解析結果は、まず負荷上昇に伴って低下し、負荷が一定となってからは徐々に上昇する変化を示し、実測結果に定性的によく一致した。本解析では負荷ゼロの場合の開路電圧が、実測値よりも高くなっているが、これは実電池では放熱によるセル毎の温度の違いやガスリークなどによる実際の組成の設定値からのずれなどが存在することによるものと考えられる。

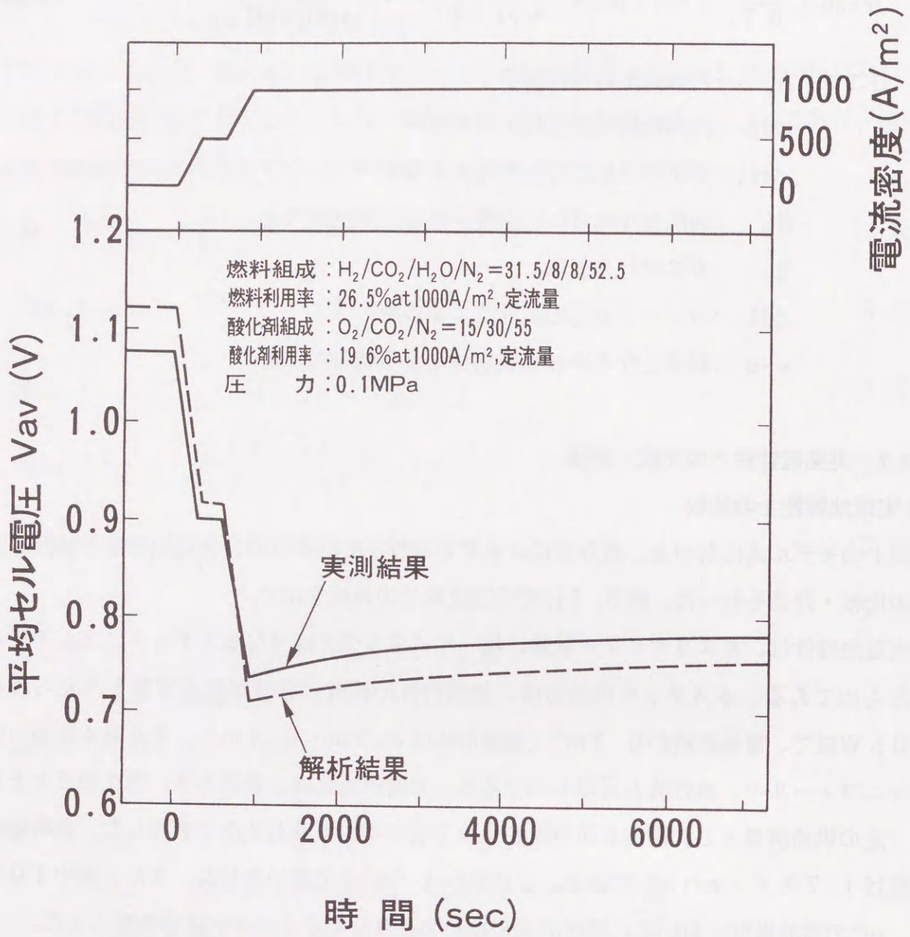


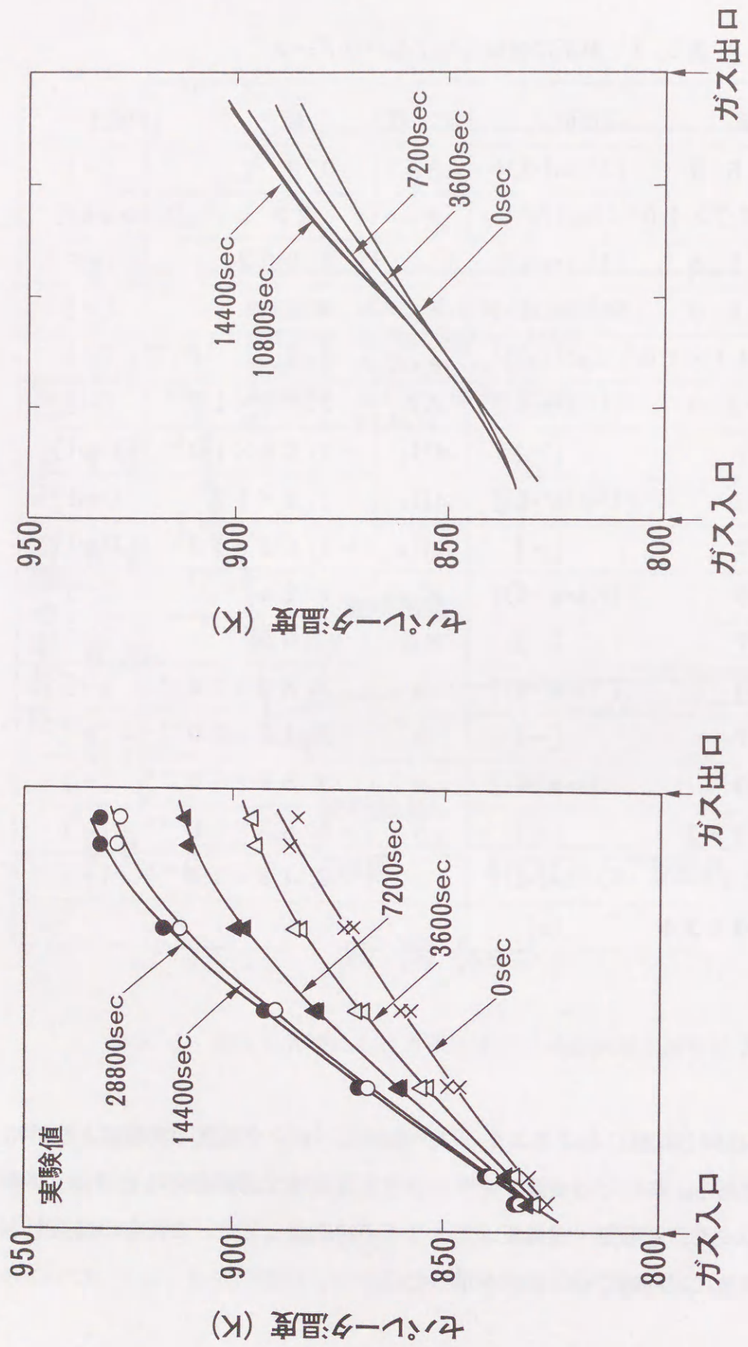
図５．４　負荷上昇時における電圧変化の試験結果と解析結果の比較

本解析に用いた主要なパラメータ値を表５．１に示す。これらの値は、動作温度、圧力、流量、組成などの条件におけるガスや固体の物性値をもとに、部材の形状効果（モデルでは省略したコルゲート板などによるフィン効果など）を考慮して求めた。物性値が不明なものについては、組成の類似した物質の物性から推定して用いた。

表５．１　解析に使用した主なパラメータ

記　号	値	［単位］	記　号	値	［単位］
Cp_e	38.0	[J/(mol•K)]	A_{co}	0.2	[－]
ρ_e	2.27×10^{5}	[mol/m³]	λ_{cc}	22	[J/(s•m•K)]
γ_e	5.8	[J/(s•m•K)]	L_{eso}	0.003	[m]
Cp_s	26.0	[J/(mol•K)]	ε_s	0.8	[－]
ρ_s	1.41×10^{5}	[mol/m³]	ε_e	0.8	[－]
γ_s	22.0	[J/(s•m•K)]	A_R	2.71×10^{-7}	[－]
A_{fe}	2.7	[－]	ΔH_R	-4.09×10^{4}	[J/mol]
h_{fe}	3.5	[J/(s•m²•K)]	ΔH_A	1.9×10^{4}	[J/mol]
A_{fs}	2.7	[－]	ΔH_C	-1.02×10^{3}	[J/mol]
h_{fs}	3.5	[J/(s•m²•K)]	R_{0A}	$1.24^{10^{-11}}$	[－]
A_{oe}	2.7	[－]	R_{0C}	$365^{10^{-4}}$	[－]
h_{oe}	8.0	[J/(s•m²•K)]	a	-2.82×10^{-4}	[－]
A_{os}	2.7	[－]	b	-2.12×10^{-4}	[－]
h_{os}	8.0	[J/(s•m²•K)]	c	3.52×10^{-11}	[－]
A_{cf}	0.333	[－]	d	-5.85×10^{-11}	[－]
λ_{ac}	78	[J/(s•m•K)]	e	2.78×10^{-11}	[－]
L_{esf}	0.0024	[m]			

図５．５(a)、(b)は同じ試験におけるスタック中央部セパレータ温度の実測値と解析結果を比較したものである。解析では実測データにおける負荷増大開始直前のセパレータの温度分布を、セパレータ、電解質・電極板、ガス全ての初期値とした。これらの結果からも、解析結果は実測値に定性的に近い傾向を示した。



（a）実測結果

（b）解析結果

図５．５　並行流スタック内部の温度分布変化

(2) 基本特性の解析・評価

本プログラムを用いてＭＣＦＣ実電池の制御として最も頻繁かつ重要になるものと考えられる負荷応答性について解析した。

解析対象は、電極面積として現在開発が進められている最大級規模である１m^2とし、形状として１ｍ×１ｍの正方形を想定した。また、一連の解析に用いたパラメータ値は実電池試験結果との比較解析を行った時と同じ値とした。分割メッシュ数は５×５メッシュ、計算の時間刻みは０．０２ｓである。

解析条件は現状の電池試験で最も良く適用されているパターンを考慮し、負荷電流密度の変化をランプとし、１５００Ａ／m^2で一定値となるパターンとした。その傾きは従来型の火力発電プラント（負荷変化率２～５％／分程度）に比べて十分速くなる様に５Ａ／（m^2・ｓ）（負荷変化率５％／分に相当）とした。ガス供給条件は、燃料ガスとして天然ガス（ここではCH_4が１００％と仮定）の水蒸気改質組成（H_2／CO_2／H_2O／CO／CH_4＝５２．６／５．５／３０．３／１０．２／１．４）とし、１５００Ａ／m^2の定格負荷で燃料利用率が８０．０％となる一定流量を供給するものとした。酸化剤ガスは電池実験に現在よく用いられる空気／CO_2＝７０／３０の組成とし、１５００Ａ／m^2定格負荷での利用率（O_2、CO_2とも）が２０．０％となる一定の流量を供給するものとした。いずれのガスも将来のプラントでの電池運転条件である加圧運転を考慮し、供給温度を８７３Ｋ、圧力を０．３０ＭＰａ｛２kg/cm^2G｝とした。また、電池内部の初期温度条件は全面にわたり、ガス、構成部材を問わず一様に８７３Ｋであるものと仮定した。

以上の解析条件のもとで、電池内部のガス流れパターン３種（直交流、並行流、対向流）のみを変えて解析した。図５．６はこれらの電圧応答を示したものである。３ケースとも、今回の設定条件のもとではほとんど差がなく、負荷増加終了時点（３００ｓ）から同じ様な電圧上昇傾向を示し、７２００ｓ後でも数ｍＶ程度の電圧差しか生じなかった。これに対して温度や電流密度などの内部分布状態は以下に示す様に、大きく異なることが明らかになった。

図５．７(a)、(b)は直交流の場合のセパレータ温度と電流密度分布の変化を示したものである。温度分布は負荷増加によってまず、図中左上（燃料ガス入口、酸化剤ガス出口部）の温度が上昇し、等温線が全体的に酸化剤ガス流れ方向に平行する。時間の経過と共にこの分布状況は変化し、最終的（７２００ｓ後）に、最高温度部（ピーク部）は図中上辺中央部（酸化剤ガス出口中央部）に移動し、等温線も全般的に酸化剤ガス流れ方向に直交す

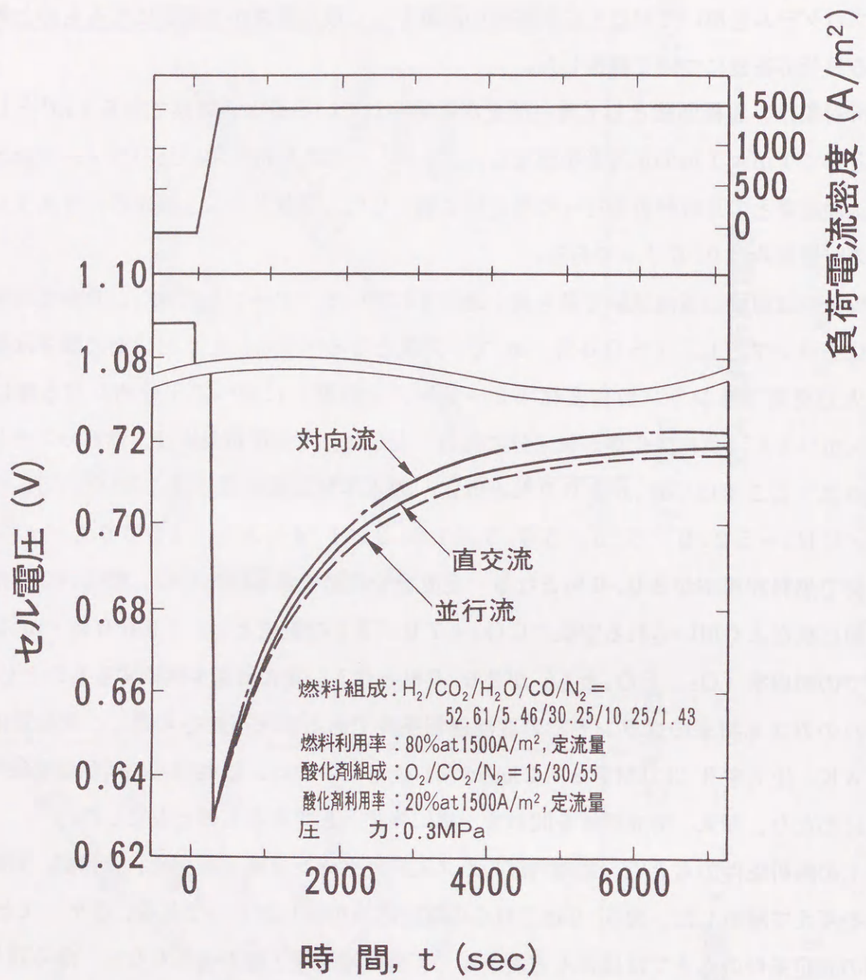
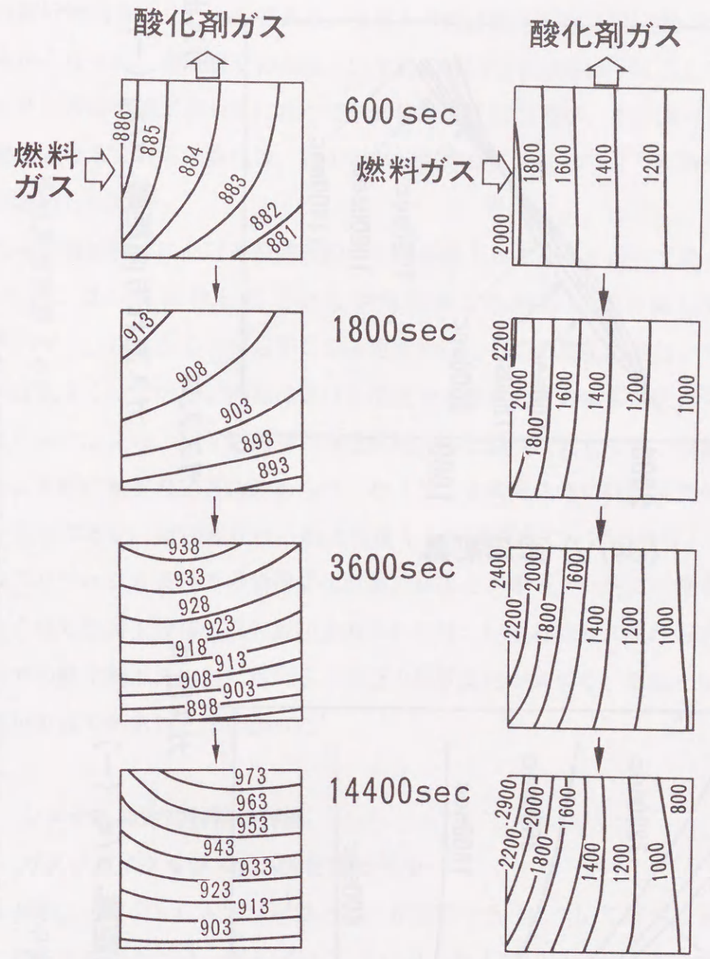


図５．６　負荷増加に対する電圧応答

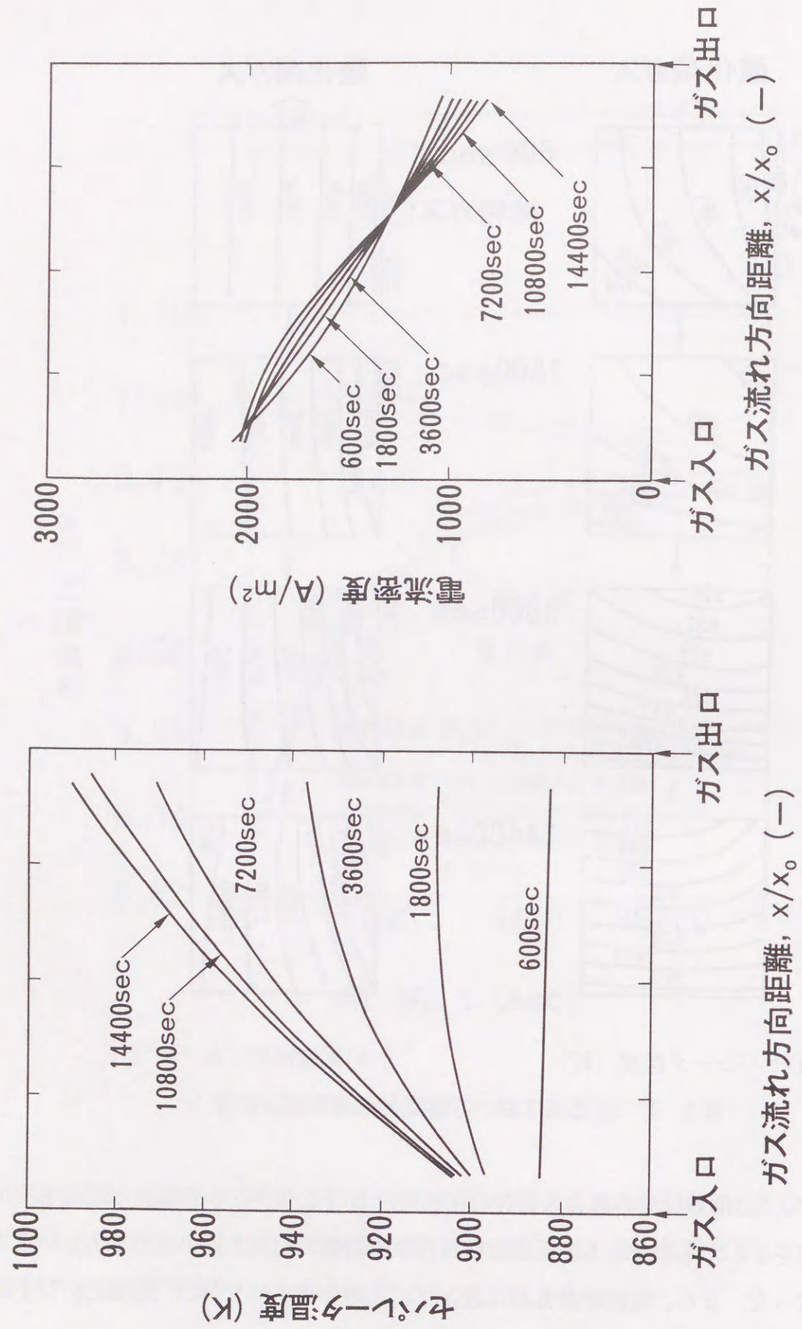
る様になる。電流密度分布については、いずれの時間においても温度分布ほどに大きな変化は認められず、いずれも等電流密度線が酸化剤ガス流れ方向にほぼ平行し、図中左辺の燃料ガス入口側で密度が高い状態となっていることがわかった。



(a)セパレータ温度（K）　　(b)電流密度（A／m²）

図５．７　直交流における温度と電流密度の応答

図５．８(a)、(b)は並行流の場合の負荷の増加時におけるセパレータ温度と電流密度分布の解析結果を示したものである。温度分布はガス出口側の温度上昇が極めて大きいことが明らかとなった。また、電流密度分布は最初下に凸の分布を示したが、最終的には上に凸の分布へと変化していくことが明らかになった。



（ａ）温度分布　　（ｂ）電流密度分布

図５．８　並行流スタック内部の非定常状態解析結果

図５．９(a)、(b)は対向流の場合の負荷増加時における面内セパレータ温度と電流密度分布の解析結果を示したものである。温度上昇時は酸化剤ガス出口側のほうが大きいことが明らかとなった。電流密度分布は、いずれの時間でも分布は下に凸となったが、負荷上昇６００ｓ後の電流密度分布に比べて最終状態の分布の方が、その面内差が大きくなった。対向流におけるこれらの変化は、他のガス流れ方式に比較してより短時間で一定値となる傾向が認められた。

これらの解析結果における最終段階（負荷接続１４４００ｓ後）での、温度や電流の分布パターンは、従来行われていた定常状態での解析結果と同じ傾向を示している[(2)(5)−(7)]。以上から、ＭＣＦＣの非定常特性としての電圧応答は、ガス流れ方式による違いは大きくはないが、内部における温度や電流の分布の応答が大きく異なることが明らかになった。また、相互に関連し合う電極反応と温度に関しては、温度分布や電流分布ならびに電圧に特異な応答は認められなかった。負荷変化時には温度変化は数時間程度でほぼ一定となるが、電圧変化はこれより速く１時間程度で一定となり、これは図５．２に示すガスリサイクル条件での負荷変化試験の結果ともオーダー的に一致する。さらに解析結果から見て負荷上昇時の過昇温防止のためには、いずれのガス流れ方式においてもスタック内での酸化剤ガス出口に相当する部分の温度変化が大きく、高温となることから、その監視が重要であることがわかった。

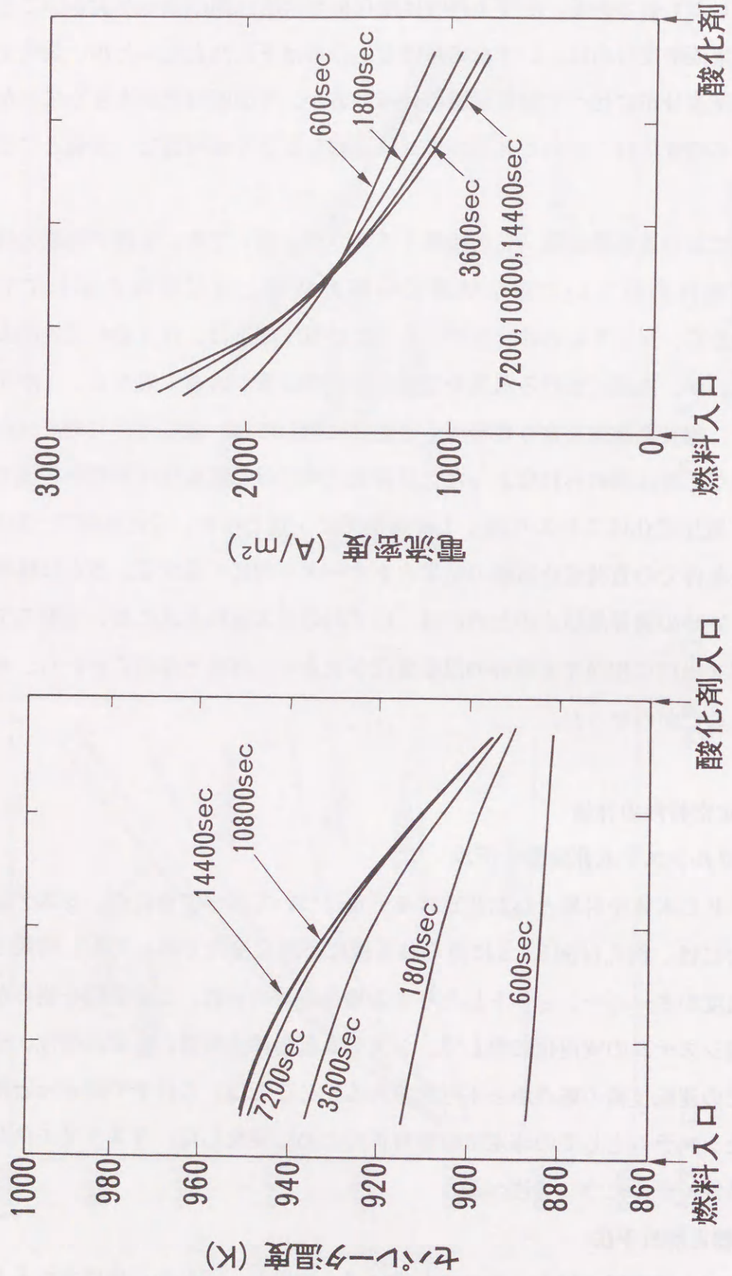
５．４　システム非定常特性の評価

5.4.1　ガスリサイクルシステム非定常モデル

これまでに、ＭＣＦＣ本体を対象とした非定常モデルについて述べてきたが、システムとして運転する場合には、例えば図５．２に見られる様に単純な操作であっても、結果として現れる電圧や温度がオーバーシュートしたりする場合が認められ、この原因を明らかにすることは、発電システムの実用化に際して、システム起動停止時間、負荷追従性、運転制御性の確保などの運転技術の観点から不可欠である。ここでは、これまでほとんど検討されてこなかったシステムとしての非定常特性解析のために開発した、ガスリサイクルシステムの非定常特性モデルについて述べる。

(1) システム構成機器と解析手法

ＭＣＦＣ発電システムは実機では大小併せて非常に多くの機器、部品から構成されるものと考えられる。その主要な機器としては、天然ガス利用システムを想定した場合、



（a）温度分布

（b）電流密度分布

図５．９　対向流スタック内部の非定常状態解析結果

ＭＣＦＣ本体、改質器、タービン圧縮機、ブロア、熱交換器などを挙げることが出来る。ここでは、電池サブシステム構成を念頭に、ガスリサイクル試験設備を構成する主要機器を対象としてそれぞれのモデリングを行った。設備を構成する主要機器には、ガス供給系、ガス予熱器、ＭＣＦＣ本体、ガス冷却器、ガスリサイクルブロア、触媒燃焼器、圧力調節弁などがある。

構成機器は実際には、全てがそれぞれ容積を持ち圧力変化に関連しているが、今回のモデリングでは、単純化のため機器ごとに機能を分担させることとし、容積については別途圧力容器モデルを作成してこれに容積効果を分担させることとした。また、類似機能をもつ機器として、多成分のガスの混合状態を模擬するガス混合器もモデル化した。さらに設備に制御用として設置されているＰＩＤ調整器も組み込んだ。一方、ガスリサイクルシステムの解析結果には大きな影響は与えないと考えられる機器については今回のモデリングから除外した。除外した機器は、ガス供給系の流量計などの機器と、常に揚程を一定に制御して運転しているガスリサイクルブロアである。

システム解析は、まず構成機器それぞれについてモデリングを行い、さらにそらの機器を多数組み合わせて、全体システムの解析が実施できるものとした。また、機器の組合せは自由であり、種々のシステム構成に柔軟に対応できるものとした。

(2) 機器の動特性モデル

非定常特性解析において留意すべき点の１つに計算時間の短縮がある。これは、実際の現象により良く一致させるために物理化学式にもとづいた分布系の機器モデルを多数用いて単位時間刻みの計算を行うと、膨大な計算時間を要してしまい、数多くのケースでの試行錯誤的な解析・評価が実質的に困難になってしまうためである。このため、機器の非定常特性のモデリングではモデル式の線形化、集中化などの単純化を行うのが一般的であり、今回もこの方針で機器モデルの単純化を図った。

ＭＣＦＣモデルは本検討においては内部に温度や電流密度の分布を持たない集中定数機器として扱い、計算を簡略化した。今回適用したモデルは第３章のシステム解析計算に用いたR_p方式のモデルであり、R_pの値には図４．２６での検討と同じ一定値を設定して用いた。ただし、ＭＣＦＣ内部ではアノードガスチャンバーとカソードガスチャンバーの体積を設定できるものとし、次項に示す圧力容器と同様に、圧力変動とガス流量変動に関連性を持たせた。また、電池での熱収支は取らず常に一定温度で動作しているものとした。

これは解析結果の比較対象とした１０ｋＷ級試験設備では、スタック温度を一定とするために電気ヒーターも併用しているためである。

圧力容器モデルは実際の容器のみではなく、配管その他の体積をもつもの全てに適用できるモデルとして作成した。容器体積は一定とし、以下の関係式によって圧力と流量を関連付けた。前項のＭＣＦＣにおける圧力と流量の関係式は本関係式と同じである。

$$\frac{dP}{dt} = \frac{(F_i - F_o)RT}{V_v} \qquad (5\text{-}21)$$

ここで　V_v　：容器体積

F_i　：流入端全ガス流量

F_o　：流出端全ガス流量

また、ガス組成に関しては、実際の圧力容器では流入側のガス組成が変化した場合、流出側の組成は容器内部でのガスの混合によって内部に蓄積されていたガス種の影響を受けるが、本圧力容器モデルでは流入ガス組成と流出ガス組成は常に同じであるものとして、モデルを簡略化し、別に混合器モデルを考慮することとした。

混合器モデルは、上記圧力容器モデルでのガス混合現象を表現するため、別に作成したモデルで、混合現象が想定される容器を対象に前出の圧力容器モデルと併用して利用するものとした。本モデルでは内部に蓄積されていたガスの排出ガス組成への影響を考慮した。

バルブモデルは、流れるガスの流量は次式に従って表現できるものとした。

$$F_v = k \cdot C_v \cdot \left(\frac{P_i^2 - P_o^2}{GT} \right)^{1/2} \qquad (5\text{-}22)$$

ここで、F_v　：バルブを流れるガス流量

k　：比例定数

P_i　：流入ガス圧力

P_o　：流出ガス圧力

G　：ガス密度

バルブの開度とC_v値に関してはバルブの種類毎に特有の関係があるが、今回は両者の関係をいくつかの代表点で表現し、代表点以外の部分については補間して表現した。本モデルは容器間を接続する配管部の圧損の表現にも適用した。

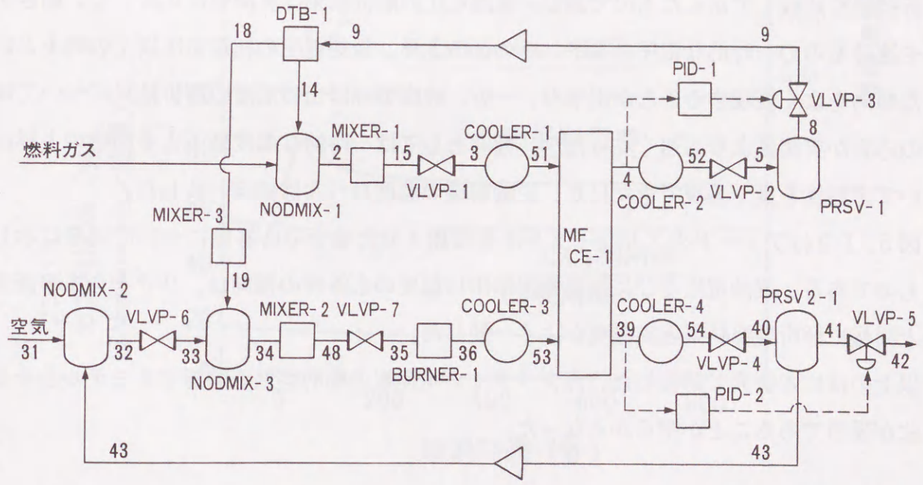
燃焼器モデルはCO_2リサイクルに不可欠であり、実際のガスリサイクル試験設備では触媒燃焼方式をとっており、比較的低温かつ可燃性ガス濃度が低い場合でも着火、反応で

きることから、本モデルでは可燃成分が混合供給されるO_2によって完全燃焼するものとして扱った。

(3) ガスリサイクルシステムモデル

個々の機器モデルを用いてガスリサイクルシステム全体のモデルを構成した。実際の設備構成はすでに図４．４で示したとおりであり、解析対象のモデル構成は設備構成各機器に各モデルを対応させて結合して作成した。各機器を結合したガスリサイクルシステムモデルの構成を図５．１０に示す。実際の設備では燃料と空気の外部からの供給にはマスフローコントローラを用いており、電池側の圧力変動によらず定流量制御を行っている。今回は外部からの流入量に変化がなく常に一定であるものとした。

なお、解析に当たっては容器や配管の容量，ＰＩＤ調整計の定数、その他、設備で既知の値については解析計算においても極力その値を適用することとした。また、今回は計測・制御系での時間遅れは考慮しなかった。



（注：図中流路についている番号は機器接続のためにつけた流路番号）

図５．１０　ガスリサイクル運転シミュレーションのためのモデル構成

5.4.2　ガスリサイクル運転非定常特性の解析・評価

開発したモデルを用いて加圧・ガスリサイクルシステムでの非定常試験結果との比較・検討を行った。

(1) 実試験結果との比較

まず、実電池のガスリサイクル試験特性とモデル解析結果との比較検討を行い、モデルの妥当性を検討した。

実験は６ｋＷ級スタックを用いて、全てのガスリサイクルを行っている状態で実施した。その条件は、電流密度１５００Ａ／m^2、全燃料利用率７０％、全酸素利用率３０％、アノードガスリサイクル率２０％、カソードガスリサイクル率５６％、圧力０．３０ＭＰａである。この様な状態から、実際の動作試験は、スタックその他の動的応答性を検討するため、アノードガスリサイクル率を基準運転条件（リサイクル率２０％）から変化させ、リサイクルなしに移行させた場合（リサイクル率０％）と、これに続いてアノードガスリサイクルをリサイクルなしの状態から開始した場合（リサイクル率を０％から２０％に移行）について実施した。

図５．１１はアノードガスリサイクル率を減少させた場合の応答性について試験結果と解析結果を比較して示したものである。電池電圧の解析結果は実測値に比較して、動きがやや速いものの一時的な電圧の低下、その後の上昇、最終電圧の初期電圧以上の向上といった傾向をよく表現することが出来た。一方、触媒燃焼器出口温度の解析結果については、その応答が実測値よりも速くなったが、傾向としては一時的な温度低下とその後の上昇について応答性を良く表現できたほか、変動前後の温度レベルはほぼ一致した。

図５．１２はアノードガスリサイクル率を増加させた場合の応答性について同様に示したものである。電池電圧並びに触媒燃焼器出口温度の応答性の傾向は、リサイクル率減少時と同様に解析計算結果と実測値がよく一致した。

以上の様に本研究で開発した、ガスリサイクル運転の動的特性を解析するモデルとその手法が妥当であることが明らかとなった。

(2) 特性主要因の推定

モデルの妥当性を検討した解析計算結果では、実試験において測定が困難であった種々のパラメータ、プロセス諸量をも計算表示することが可能となる。

図５．１１～１２においては、実測できなかったガス利用率の解析計算結果を同時に示

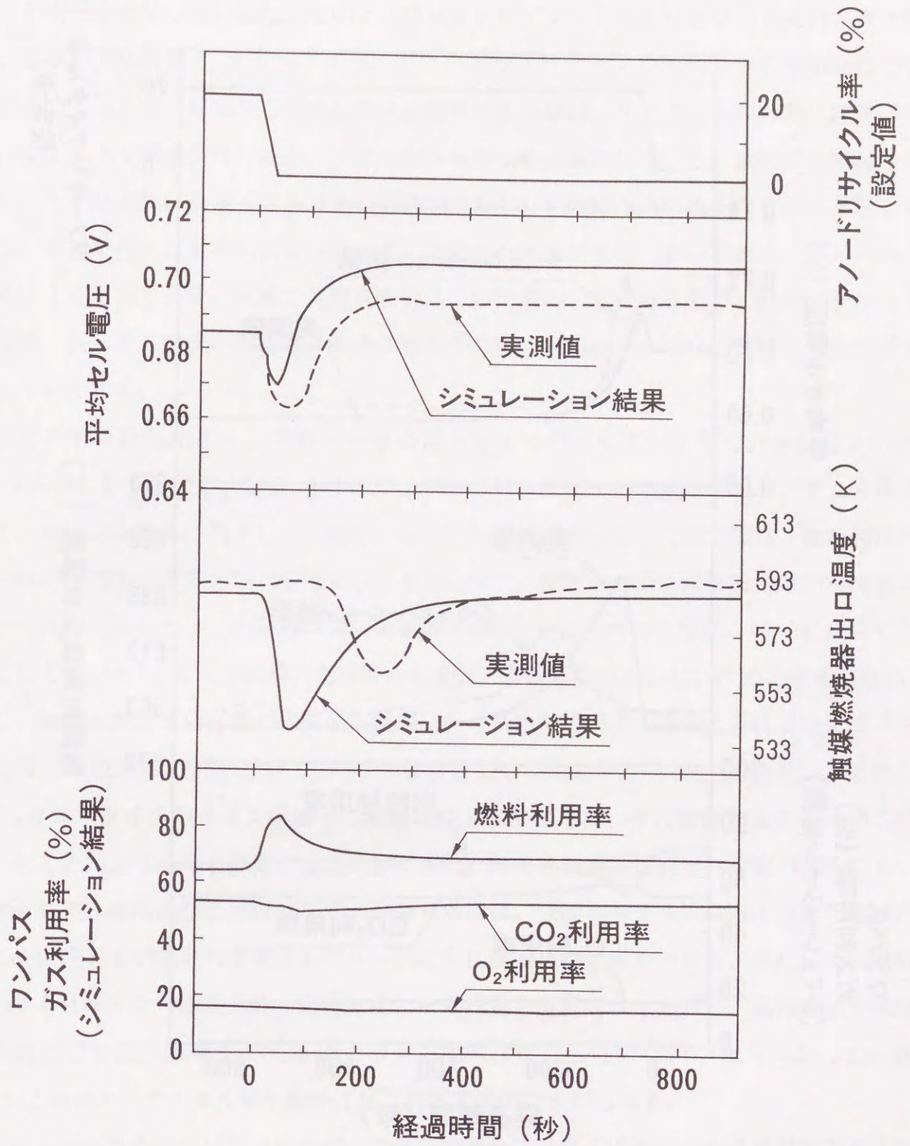


図５．１１　アノードガスリサイクル率減少時のシミュレーション結果と実測値

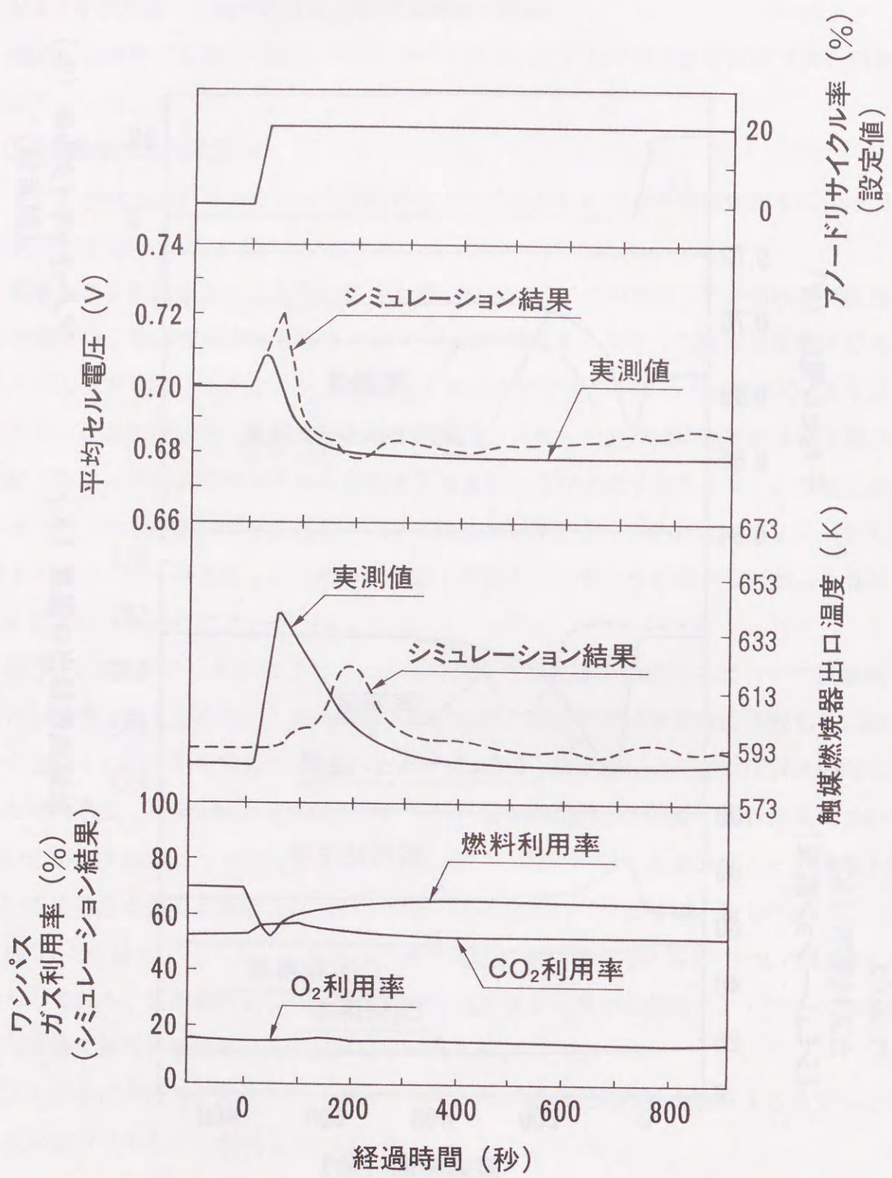


図５．１２　アノードガスリサイクル率増加時のシミュレーション結果と実測値

した。いずれにおいても燃料利用率ワンパスの変動が他の利用率の変動に比較して大きいことが明らかとなった。また、そのときのＭＣＦＣアノードおよびカソード入口のガス流量、組成の変化を図５．１３～１４に、アノードガスリサイクル率減少時と増加時についてまとめて示した。ＭＣＦＣに供給される燃料ガス流量は、リサイクル率の変化に対応して、リサイクル率減少時に減少、リサイクル率増加時に増加している。供給ガス組成はリサイクル率減少時にリサイクルガスの影響がなくなり、供給ガス組成そのものに移行している。移行がガス流量の変化に一致せず、やや遅れ気味に変化しているのは、ガスの混合効果によるものである。電池で負荷電流値はこの間常に一定であるので、燃料流量が低下した後、入口ガス組成が供給ガス組成に落ち着くまでの間に、一時的に燃料利用率が増大することとなる。

以上の解析計算結果と、燃料利用率の電池電圧への影響度が比較的大きいこと（図２．５参照）から考えて、図５．１１のアノードガスリサイクル率減少時のシステム特性として、電圧が一時的に低下して回復し、さらに初期値以上になった主要因は、燃料利用率の一時的な増大にあるものと推定することが出来た。変動後の電圧は解析結果が実測値よりやや高くなったが、これは第３章（3.3.1(1)(a)項）でも触れた様に、ＭＣＦＣのモデルとして用いたR_p方式が燃料利用率特性を十分に表現し切れていないためと考えられる。また、触媒燃焼器出口温度の変動の主要因は、一時的な燃料利用率の上昇によってアノード出口ガス組成中の可燃性分であるH_2ならびにＣＯの比率が一時的に低下し、それがCO_2ガスリサイクルラインを通じて触媒燃焼器に供給され、その燃焼温度が一時的に低下したことによるものと推定することができた。電圧と触媒燃焼器出口温度の応答において解析結果と実測結果に時間的なずれが生じたのは、今回のモデルでは流体が配管を流れるために生じる到達遅れを考慮しなかったことによるものと考えられる。また、圧力調節用の弁もリサイクル率変化時に応動して、その流量を変動させるものの、電池性能や触媒燃焼器出口温度に影響を与えるほどの流量変動は起こしていないこともわかった。図５．１２のガスリサイクル率増加時にはこれらの逆のことが言える。

これらの結果から、ＭＣＦＣ発電システムの運転にはガス供給不足や機器過昇温を生じない制御方法や運転条件変更速度の設定が重要であることがわかった。さらに、本解析プログラムを利用することにより、実際のＭＣＦＣの動特性について運転条件側からの主要因を推定・解明できることが明らかとなり、システム挙動の解析への有効性を確認するとともに、今後のシステム開発への見通しを得た。

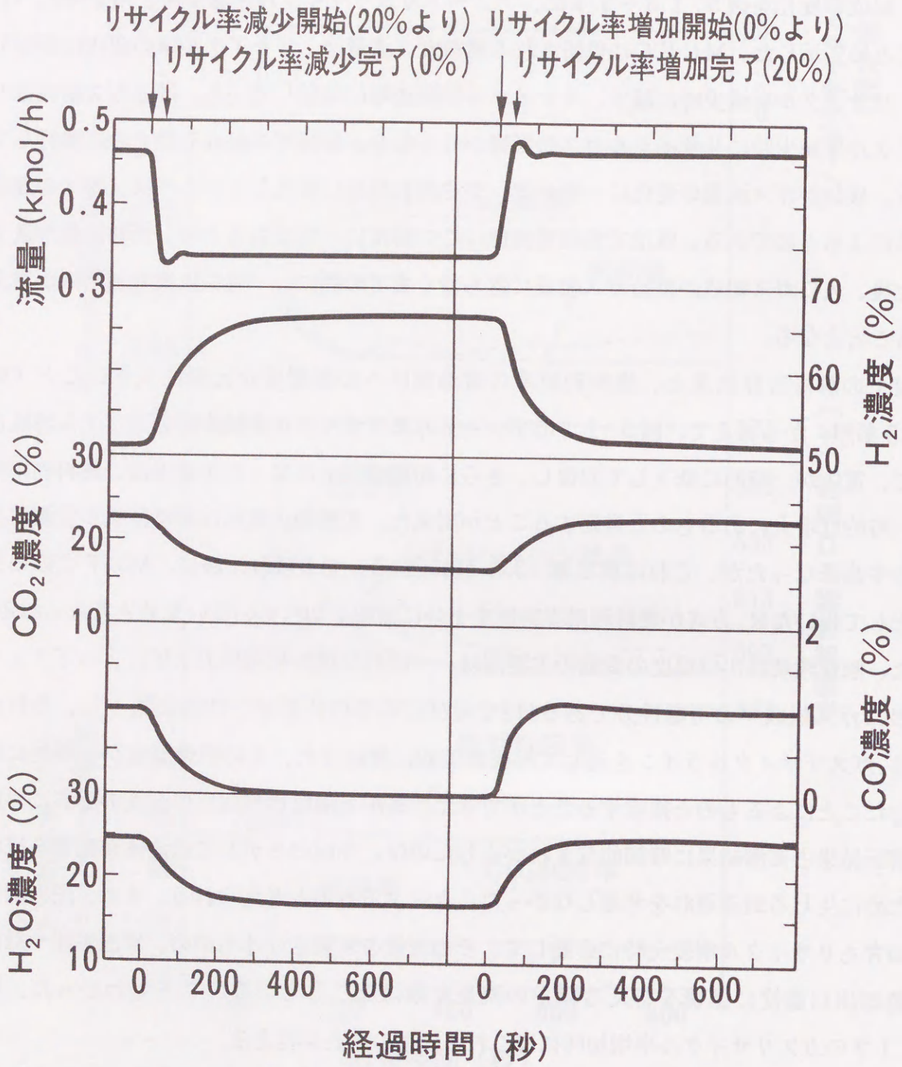


図5.13　アノードガスリサイクル率変化に対するアノード入口ガスの応答

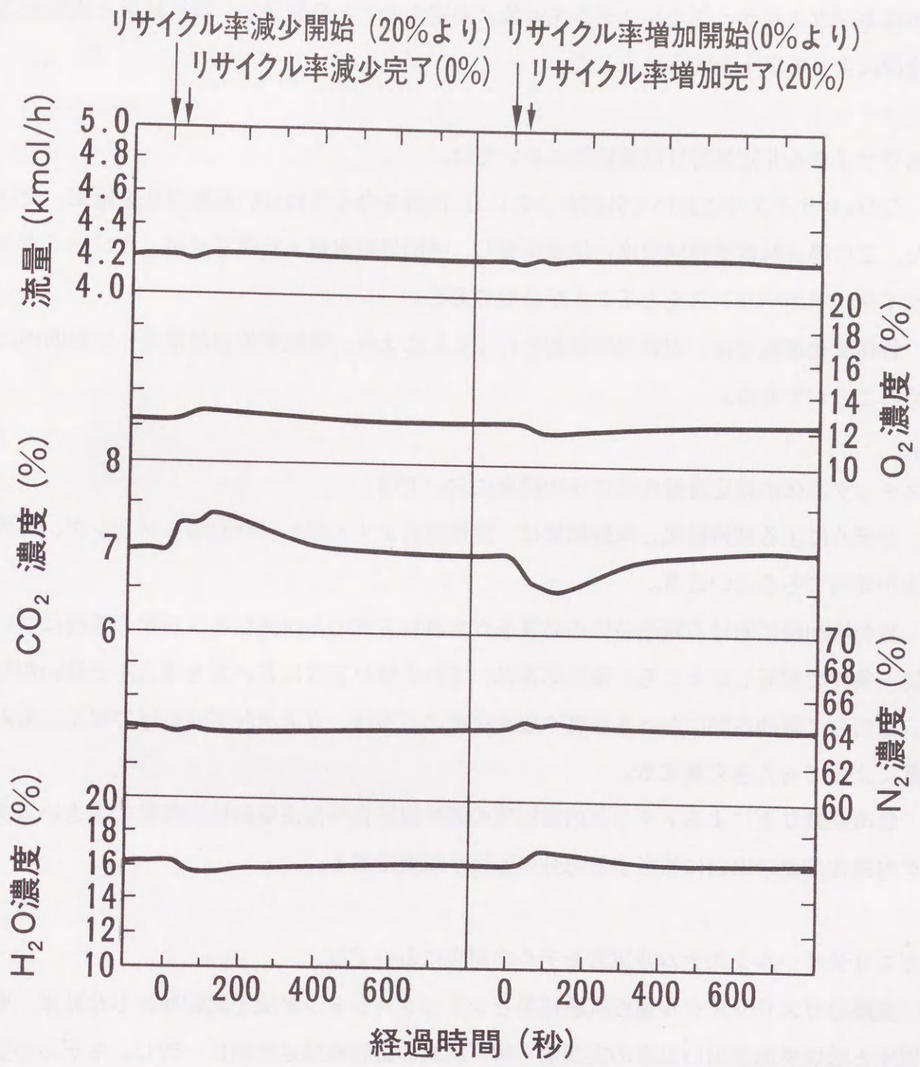


図5.14　アノードガスリサイクル率変化に対するカソード入口ガスの応答

5.5 結 言

ガスリサイクルシステムにおけるスタックの非定常特性試験を行うとともに、スタック本体およびガスリサイクルシステムを対象に非定常モデルを開発し、解析結果と実特性との比較によって以下を明らかとした。

ガスリサイクル非定常特性試験結果においては、

① CO_2リサイクルにおいて外部からのCO_2供給を全く行わない起動方法を提案、実証した。この場合触媒燃焼器温度に注意を要し、供給燃料流量、負荷電流値、カソードガスリサイクル率のバランスをとることが必要である。

② 負荷変化運転では、定利用率制御を行うことにより、触媒燃焼器温度を一定範囲内に納めることができる。

スタック本体の非定常特性モデルの開発においては、

③ モデルによる解析結果と試験結果は、定性的によく一致し、今回のモデリング、解析方法が妥当であるといえる。

④ 負荷増加時における電池特性の応答をガス流れ方式のみが異なる３種類の電池について同一条件で解析したところ、電圧応答はいずれの流れ方式においてもほとんど違いがない。ただし、電池内部における温度や電流密度の応答は、ガス流れ方式だけでなく、面内位置によっても大きく異なる。

⑤ 負荷変動などによるスタック内部温度の過昇温防止や温度制御には変動の大きいスタック内酸化剤ガス出口に相当する部分の監視が重要である。

ガスリサイクルシステム非定常モデルの開発においては、

⑥ 実際のガスリサイクル運転試験結果とシミュレーション結果を比較検討した結果、セル電圧と触媒燃焼器出口温度の実測値と解析結果の応答性は定性的に一致し、モデルの妥当性が検証できた。

⑦ 本モデルを用いてこれまでの実試験では測定が困難であったプロセス諸量を解析計算することによって、スタック電圧や触媒燃焼器出口温度の応答特性の主要因を解明し、システム挙動解析に有効となることを示した。システム運転においてはスタックへのガス供給不足や機器の過昇温を生じさせない制御方法や運転条件変更速度の設定が重要である。

本研究で開発した非定常解析手法は、今後定常解析手法とあわせて、スタック本体の特性解析や評価に応用できるほか、システム内部でのＭＣＦＣの最適な制御方法の検討に有用となる。

第６章　結論と今後の展望

本研究ではＭＣＦＣ発電の実運転への適用性について検討・評価した。

第１章では、我が国のエネルギー・電力需給について、これまでの経緯と展望を述べた。その中では、化石燃料を用いてクリーンなエネルギーである電力を供給する火力発電は、今後とも重要な電源として位置付けられ、高効率化が強く求められていることを示した。新型の火力発電方式としては、高効率化のため、複合発電が主流となるものと考えられ、燃料電池は石炭ガス化複合発電とならぶ主要な発電方式として期待でき、その中でもＭＣＦＣは、大型の複合発電システムとしての実用化が期待できる燃料電池発電方式であることを示した。

第２章では、ＭＣＦＣの発電原理と、発電の基本構成単位であるセルの構造やその特性測定手法について示した。電池特性を示す基本的な指標は電圧であり、無負荷時の電圧が電池の基本機能診断に有効であること、負荷電流の増大に伴って電圧は直線的に低下すること、ガス利用率は特に燃料側において効率に関係するもう一つの重要な指標であること、利用率増大に伴って電圧は低下し、両者の兼ね合いが重要であること、温度や圧力を高くすれば電圧は上昇し、より高効率な発電が期待できることを明らかとした。

第３章では、ＭＣＦＣ発電システムの構成についてその基本的考え方と構成条件を示し、高効率を得るための方法について検討した。全体システムはいくつかのサブシステムに分けることができるが、電池サブシステムが最も重要であり、その中でＭＣＦＣの性能を最大限に引き出すにはガスリサイクル方式を適用すること、加圧運転条件とすることが有効なことを明らかとした。システム効率を最大にする圧力条件は２００ＭＷ級天然ガス利用システムで約０．６ＭＰａであり、そのときの送電端効率は５３．４％となった。また、５００ＭＷ級石炭利用システムでは最適な電池運転圧力は約１．６ＭＰａであり、そのときの送電端効率は４９．３％となった。

第４章では、大型化した数ｋＷ級のＭＣＦＣスタックに対して、将来のシステムに不可欠な加圧・ガスリサイクル運転の適用を試み、得られた実発電試験結果について定常特性を中心に示した。これにより、スタックの加圧運転を実証するとともに、CH_4生成による高圧領域での電圧飽和現象がスタックでも認められることを示した。また、ガスリサイクル運転では、カソードガスリサイクルがスタック冷却に有効であること、アノードガスリサイクルがセル電圧のばらつきを抑え全燃料利用率を高めることができ、燃料ガス中でのCH_4生成を抑制できることを明らかとした。このとき実現した全燃料利用率は最大

９０％であり、電池効率としても５３％を達成した。また、CO_2リサイクルによる、外部からのCO_2補給なしでの発電状態も実証した。さらに、スタック特性を簡便に記述する電池モデルとして第３章のシステム計算にも用いた実効内部抵抗を考慮したモデルによれば、ガスリサイクル試験結果を比較的よく表現できることを示した。

第５章では、スタックおよびガスリサイクルシステムの非定常運転特性について述べた。まず、加圧・ガスリサイクルシステムの非定常試験結果として、CO_2無補給条件での起動を実証すると共に、負荷変化運転における定燃料利用率運転の有効性を示した。また、スタック本体の特性を非定常条件で解析するモデルを開発し、その妥当性を示すとともに、負荷変化に対する電圧応答や内部の温度・電流分布の応答を解析し、酸化剤ガス出口に相当する部分の温度監視が重要であることを示した。さらに、ガスリサイクルシステムの非定常特性を記述するモデルを開発し、その妥当性を示し、実験では測定が困難な試験パラメータの解明によって、システム内でのスタックなどの機器の非定常特性の主要因を解明した。これにより、スタックへのガス供給不足や機器過昇温を生じさせない制御方法や運転条件変更速度の設定が重要であることを明らかにするとともに、本モデルがシステム挙動の解析に有効となることも示した。

以上の結果からＭＣＦＣの単セルからスタックまでの特性・運転手法に関する基本的理解が得られ、スタックの大型化技術、システム化技術は開発途上にはあるものの、ＭＣＦＣは発電システムとして要求される基本的要件を満たすものであることが明らかとなった。また、今後必要となる技術開発のための支援手段としてのスタック本体とシステムのモデル化とそのプログラム化も行うことができた。現時点でこれらをもとに判断すれば、ＭＣＦＣは今後の新型火力発電システムの主力に十分なり得る発電方式であると結論できる。

本研究を通じて開発したスタックの加圧運転方式やガスリサイクル運転方式は、電力中央研究所が国のニューサンシャイン計画において実施した１００ｋＷ級スタック性能評価のための運転試験方式に直接反映された。また、本研究におけるシステムやスタックの解析結果は、１００ｋＷ級スタック試験条件の設定や性能解析のための重要な参照情報となった。１００ｋＷ級スタックの試験結果は、現在建設中の１０００ｋＷ級パイロットプラントに反映されている。

一方、本論文には示さなかったが、電池本体の高性能化、長寿命化、大型化、低コスト

化は実用化のための重要な課題である。高性能化に関しては、現状のセル電圧をより向上させる電極構造の最適化や、電圧向上のための今後の運転条件の見直しに対応できる部材の選定が必要である。長寿命化に関しては、加圧条件におけるカソード材料のＮｉＯの溶解・再析出による内部短絡や電解質損耗による電圧低下などの寿命制約要因の解決が必要である。また、大型化に関しては、１００ｋＷ級スタックまで開発された段階にあるが、高積層化に対応するスタック構成部材であるセパレータ構造の改良が今後必要であることが明らかになってきた。さらに、低コスト化に関してはＭＣＦＣコストの半分以上を占めるセパレータの軽量化による部材低減や、動作電流密度の向上による出力密度の向上によるコスト低減を図らなければならない。今後、本研究成果を参照しつつ、これらの課題解決に向けて開発を継続していく必要がある。

謝　辞

本論文は、筆者が（財）電力中央研究所に入所した昭和５６年以来、一貫して携わってきた溶融炭酸塩型燃料電池の小型セルから１０ｋＷ級までの大型スタックの試験研究や、並行して進めてきた解析計算結果を取りまとめたものである。この間、非常に多くの方々のご指導、ご鞭撻をいただき、そのご助力によって本論文が完成できた。

本論文の執筆にあたっては、構成、内容その他に亘って幅広く、東北大学の内田勇教授にご指導を賜りました。心より感謝の意を表します。同様に、論文の構成、内容他に多くのご助言を賜った東北大学の奥脇昭嗣教授、松本繁教授に深く感謝の意を表します。

燃料電池の電気事業への導入に関して先駆的な仕事をなされ、筆者に研究の方向性を与えていただいた（財）電力中央研究所の上之薗博専務理事、堀内長之上席研究主幹に深く感謝いたします。実際の研究の計画・展開において数多くのご助言、ご指導をいただいた（財）電力中央研究所の田中祀捷理事、石川浩特別研究顧問、浜松照秀本部部長、武田行弘研究コーディネーター、並びに具体的研究結果についても数多くの討論、助言をいただいた阿部俊夫部長に深く感謝いたします。実際の試験や計算において数多くのご助言、討論をいただいた（財）電力中央研究所の伊崎慶之主査研究員、麦倉良啓主査研究員、幸田栄一担当研究員、並びに横須賀研究所エネルギー化学部の発電化学グループの皆様に深く感謝いたします。

大型から小型までの電池試験は、（財）電力中央研究所との共同研究を行ってきた（株）日立製作所、石川島播磨重工業（株）、三菱電機（株）、（株）東芝、富士電機（株）の数多くの方々との協力によって実現できたものであり、各社関係各位に深く感謝いたします。

夜間も含む長時間にわたる電池の運転試験作業を、細心の注意を払い安全に進め、補助いただいた（株）シー・アール・エスの関係各位に深く感謝いたします。

発電システムの効率解析、スタック等の動特性解析のための計算プログラム開発にそれぞれご尽力いただいた（株）開発計算センターの波多野昌一氏、（株）日本科学技術振興財団の高橋紀夫氏に深く感謝いたします。

参考文献

第１章

(1)「資源エネルギー年鑑」 資源エネルギー庁監修 通産省資料調査会 (1995)

(2)「省エネルギー便覧」 資源エネルギー庁省エネルギー石油代替エネルギー対策課監修 (～1994)

(3)「電気事業の現状」 資源エネルギー庁公益事業部監修 日本電気協会 (～1995)

(4)「21世紀経済社会の展望とエネルギー・電力需給」 電力中央研究所 (1986)

(5)「21世紀に向けた火力発電技術の研究ビジョン」 電力中央研究所 (1993)

(6) C. D. Crawford, R. P. Dawkins, J. R. Joiner, EPRI Rep. AP-1543 (1980)

(7) K. F. Blurton, Energy Technol. **6** 811 (1979)

(8) J. Peterson, National Fuel Cell Seminar Abstracts, 67 (1981)

(9) T. G. Benjamin, E. H. Camara, L. G. Marianowski, U. S. DOE Rep. EC-77-C-03-1545 (1980)

(10)R. C. Osthobf, Modern Power Systems, **6** 39(1982)

(11)W. E. Houghtby, J. M. King, Jr., R. A. Thompson, EPRI Rep. EM-956 (1978)

(12)M. Krumpelt, J. Ackerman, Intersociety Energy Conversion Engineering Conference, **16** 699 (1981)

第２章

(1) T. G. Benjamin, E. H. Camara, L. G. Marianowski, U. S. DOE Rep. EC-77-C-03-1545 (1980)

(2) S. S. Penner (DOE Advanced Fuel Cell Working Group), "Assesment of Research Needs for Advanced Fuel Cells" U. S. DOE Rep. DE-AC01-84ER30060 (1985)

(3) A. J. Appleby and F. R. Foulkes, "Fuel Cell Handbook" Van Nostrand Reinhold (1989)

(4) A. J. Appleby, A. Borucka, J. Chem. Soc. Faraday Trans. I, **73** 1420 (1977)

(5) J. R. Selman, Energy, **11** 153 (1986)

(6) 酒井, 千田, 只木, 化工論文集, **13** 818 (1987)

(7) C. W. Bale, A. D. Pelton, Proc. of Symp. on MCFC Tech., 81-107, The Electrochem. Soc. (1984)

(8) B. Baker, D. Burns, C. Lee, H. Maru, U. S. DOE Report GRI-80/0126 (1981)

(9) 井出, 宮崎, 松村, 言上, 岡田, 向井, 三菱電機技報, **66** 1083 (1992)

(10)K. W. Browell, J. F. McElroy, Proc. 29th Power Source Conf., 13 (1980)

(11)E. S. Argano, J. Levitan, J. Electrochem. Soc., **116** 153 (1969)

(12)R. B. Swaroop, J. W. Sim J. Kinoshita, J. Electrochem. Soc., **125** 79 (1978)

(13)J. M. King, EPRI Rep. EM-335 (1976)

(14)J. R. Selman, H. C. Maru, "Advances in Molten Salt Chemistry" G. Mamantov, J. Braustein editor (1981)

(15)IGT, U. S. DOE Rep., SAN-11276-4 (1980)

(16)C. D. Iacovangelo, W. D. Pasco, J. Electrochem. Soc., **135** 221 (1988)

(17)小関, 春藤, 西原, 丸山, 仲西, 小林, 日本化学会誌, **8** 1340 (1988)

(18)J. A. S. Bett, C. L. Bushnell, R. F. Buswell, G. A. Gruver, J. M. King, H. R. Kunz, EPRI Rep. EM-1328 (1980)

(19)B. Baker, U. S. DOE Report SAN/11304-15 (1980)

(20)大塚, 第２回溶融炭酸塩型燃料電池シンポジウム 105 (1988)

(21)W. E. Houghtby, EPRI Rep. EM-956 (1978)

(22)吉岡, 細川, 西村, 漆畑, 藤田, 村橋, 三菱電機技報, **66** 1076 (1992)

(23)在間, 柿原, 森田, 松山, 鈴木, 石川島播磨技報, **30** 1 (1994)

(24)C. D. Iacovangelo, B. R. Karas, J. Electrochem. Soc., **133** 1595 (1986)

(25)C. D. Iacovangelo, E. C. Jerabek, J. Electrochem. Soc., **133** 280 (1986)

(26)C. Y. Yuh, J. R. Selman, J. Electrochem. Soc., **131** 2062 (1984)

(27)岡田, 岩瀬, 竹内, 西村, 電気化学および工業物理化学, **60** 785 (1992)

(28)C. D. Iacovangelo, E. C. Jerabec, J. Electrochem. Soc., **133** 280 (1986)

(29)R. J. Moor, J. White, J. Mat. Sci., **9** 1393 (1974); **9** 1401 (1974)

(30)R. A. Donado, L. G. Marianowski, H. C. Maru J. R. Selman, J. Electochem. Soc., **131** 2535 (1984)

(31)伊崎, 渡辺, 電力中央研究所報告 研究報告 T87066 (1988)

(32)渡辺, 伊崎, 電力中央研究所報告 研究報告 T86052 (1987)

(33)阿部, 幸田, 火力原子力発電, **45** 797 (1994)

(34)渡辺, ニューサンシャインジャーナル No. 2, 26 (1994)

(35)L. G. Marianowski, Energy Technol., **8** 1069 (1981)
(36)麦倉, 阿部, 渡辺, 伊崎, 電気化学および工業物理化学, **60** 124 (1992)
(37)島津, 麦倉, 渡辺, 伊崎, 阿部, 漆畑, 前田, 佐藤, 村橋, 電力中央研究所報告 研究報告 W90004 (1990)

第３章

(1) R. M. Reinstrom, IEEE Trans. on PAS, 4752 (1981)
(2) M. Krumpelt, J. Ackerman, J. Herceg, S. Zwick, C. Slack, Y. Lwin, National Fuel Cell Seminar Abstracts, 127 (1982)
(3) J. M. King, EPRI Rep. EM-2502 (1982)
(4) T. L. Bonds, M. H. Dawes, A. W. Schnacke, Intersociety Energy Conversion Engineering Conference, **14** 576 (1979)
(5) T. L. Bonds, M. H. Dawes, R. Roberts, A. W. Schnacke, L. W. Spradlin, EPRI Rep. EM-1010 (1979)
(6) C. D. Crawford, R. P. Dawkins, J. R. Joiner, EPRI Rep. AP-1543 (1980)
(7) T. L. Bonds, M. H. Dawes, A. W. Schnacke, L. W. Spradlin, EPRI Rep. EM-1670 (1981)
(8) 「燃料電池発電」 電気学会燃料電池運転性調査専門委員会編 (1994)
(9) D. Ham, A. Gelb, G. Load and G. Simons, U. S. DOE Rep. MC/16242-1554 (1983)
(10)J. A. S. Bett, C. L. Bushnell, R. F. Buswell, G. A. Gruver, J. M. King, H. R. Kunz, EPRI Rep. EM-1328 (1980)
(11)T. G. Benjamin, E. H. Camara, L. G. Marianowski, U. S. DOE Rep. EC-77-C-03-1545 (1980)
(12)森田, 麦倉, 伊崎, 渡辺, 阿部 電気化学および工業物理化学 **63** 1053 (1995)

第４章

(1) 中岡, ニューサンシャインジャーナル No. 2, 4 (1994)
(2)「前期開発成果とその1000kW級パイロットプラントへの適用」 ＭＣＦＣ研究組合 (1995)
(3) A. Pigeaud, A. J. Skok, P. S. Patel, H. C. Maru, Thin Solid Films, 449 (1981)
(4) J. M. King, C. A. Reiser, EPRI Rep. EM-1481 (1981)

(5) L. Paestch, A. Pigeaud, R. Chamberlin, H. Maru, EPRI Rep. AP-5789 (1988)
(6) A. J. Appleby, F. R. Foulkes, "Fuel Cell Handbook", Van Nostrand Reinhold (1989)
(7) H. R. Kunz, J. Electrochem. Soc., **134** 105 (1987)
(8) 佐藤, 山桝, 古賀, 渡辺, 中沢 第２回溶融炭酸塩型燃料電池シンポジウム, 113 (1988)
(9) L. J. Degan, NYSERDA 80-17 (1980)
(10)J. M. King, A. P. Mayer, C. A. Reiser, C. R. Schroll, EPRI Rep. EM-4129 (1985)
(11)佐々木, 堀, 小川, 東芝レビュー, **48**, 51 (1993)
(12)加原, 大塚, 竹内, 藤村, 日立評論, **74** 833 (1992)
(13)佐藤, 阿部, 石川島播磨技報, **35** 152 (1994)
(14)伊崎, 渡辺, 堀内, 村橋, 松村, 岡田, 第２６回電池討論会, 2B-06 173 (1985)
(15)渡辺, 伊崎, 堀内, 丸山, 小関, 仲西, 昭和６１年電気学会全国大会, No. 1163 (1986)
(16)伊崎, 渡辺, 堀内, 宗内, 村田, 城上, 第２７回電池討論会, 3B13S 255 (1986)
(17)渡辺, 麦倉, 伊崎, 松山, 河西, 佐藤, 電力中央研究所報告 研究報告, T87066 (1988)
(18)早坂, 渡辺, 伊崎, 麦倉, 阿部, 浜松, 石川, 加原, 高橋, 竹内, 大塚, 電力中央研究所報告 研究報告, W89021 (1989)
(19)神後, 伊崎, 渡辺, 漆畑, 前田, 村橋, 電力中央研究所報告 研究報告, T87044 (1988)
(20)R. A. Donado, L. G. Marianowski, H. C. Maru J. R. Selman, J. Electochem. Soc., **131** 2535 (1984)

第５章

(1) V. Sampath, A. F. Sammells, J. R. Selman, J. Electrochem. Soc., **127** 79 (1980)
(2) T. L. Wolf, G. Wilemski, J. Electrochem. Soc., **130** 48 (1983)
(3) 渡辺, 二階, 日本機械学会論文誌, **52** 3335 (1986)
(4) 遠井, 渡辺, 二階, 石原, 日本伝熱シンポジウム講演論文集 E341, 743 (1986)
(5) 渡辺, 遠井, 田中, 保坂, 二階, 日本伝熱シンポジウム講演論文集 E342, 746

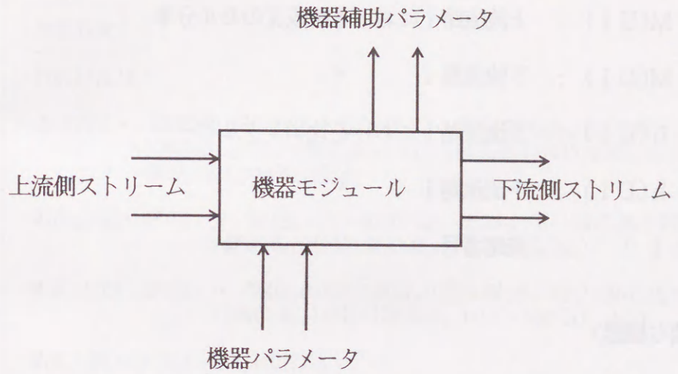
(1986)
(6) 小林，藤村，大塚，日本機械学会論文誌，**54** 2568 (1988)
(7) 藤村，小林，大塚，日本機械学会論文誌，**57** 825 (1991)
(8) A. Sasaki, S. Matsumoto, T. Tanaka, IEEE Proc. 27th Conf. on Decision and Control, 1044 (1988)
(9) 曹，増淵，日本機械学会論文誌，**57** 837 (1991)
(10) 麦倉，阿部，渡辺，伊崎，電気化学および工業物理化学，**60** 124 (1992)

付録１．ＭＣＦＣ発電システムの主要構成機器定常モデル

ＭＣＦＣ発電システムの定常特性解析のための主要機器のモデルと基本式を以下に示す。モデルの入出力表現の凡例、基本式、ここに示した主要機器は以下の通りである。システム計算ではこの様な機器モデルを約７０種用意し、それらを組み合わせて、収束計算している。

〈モデル凡例〉

下記例の様に機器に対応したストリーム数、内容の入出力を設定し、入力データ（上流側ストリームの条件や機器パラメータ）をもとに後述の基本式に基づいて出力データ（下流側ストリーム性状や機器補助パラメータ）を算出する。



上流側ストリーム　：　機器に流入する流体の通路。本通路では、流体の持つ温度(T)、圧力(P)、流量(F)、組成(M(X))の４種の値を入力する。

下流側ストリーム　：　機器から流出する流体の通路。本通路には、機器操作によって変化した結果としての温度、圧力、流量、組成の値が出力される。

機器パラメータ　：　機器サイズ、機器性能、操作条件等の入力パラメータ。

機器補助パラメータ：　発電出力、所要動力、操作条件等の出力パラメータ。

〈基本式〉

物質収支では、以下の式を基本として反応時の組成変化も考慮しつつ、下流側ストリームの流量と組成を求める。

$$\sum_{i} F(Ui)\,M(Ui) = \sum_{i} F(Di)\,M(X)\,(Di)$$

熱収支式では以下の式を基本として、受熱・放熱も考慮しつつ、下流側ストリームの温度を求める。

$$\sum_{i} F(Ui)\cdot h(Ui) = \sum_{i} F(Di)\cdot M(X)\,(Di)$$

ここで、F(Ui)：　上流流路iにおける全モル流量

F(Di)：　下流流路i　〃

M(Ui)：　上流流路iにおける組成Xのモル分率

M(Di)：　下流流路i　〃

h(Ui)：　上流流路iにおける比エンタルピー

h(Di)：　下流流路i　〃

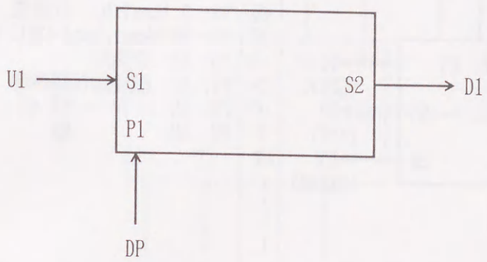
i　：　流路番号

〈付録に示した主要な機器〉

燃焼器	BN
石炭ガス化器	CGFA
凝縮器	CON
コンプレッサー	CMPP
熱交換器	HEAU
溶融炭酸塩型燃料電池	MFCE
改質器	REF
タービン発電機	TGP

BN	燃焼器	1／1

機器入出力関係



機器パラメータ

P1：DP(kg/cm²)　：圧損

主な機能

・U1における可燃性ガスと酸素の混合ガスを完全燃焼させて断熱条件にてD1に送りだす。
・H_2, CO, CH_4, C_2H_6, C_3H_8, C_4H_{10}, C_5H_{12}, C_6H_{14}を燃焼することが出来る。

基本式

物質収支

・F(D1)=Δ/4

・Δ=F(U1)・{4M(H_2O)(U1)+2M(H_2)(U1)+4M(CH_4)(U1)+6M(C_2H_6)(U1)+8M(C_3H_8)(U1)
+10M(C_4H_{10})(U1)+12M(C_5H_{12})(U1)+14M(C_6H_{14})(U1)+4(CO_2)(U1)+2M(CO)(U1)
+4M(O_2)(U1)+4M(N_2)(U1)}

・M(CO_2)(D1)=4F(U1)・{M(CO_2)(U1)+M(CO)(U1)+M(CH_4)(U1)+2M(C_2H_6)(U1)+3M(C_3H_8)(U1)
+4M(C_4H_{10})(U1)+5M(C_5H_{12})(U1)+6M(C_6H_{14})(U1)}／Δ

・M(H_2O)(D1)=2F(U1)・{2M(H_2O)(U1)+2M(H_2)(U1)+4M(CH_4)(U1)+6M(C_2H_6)(U1)+8M(C_3H_8)(U1)
+10M(C_4H_{10})(U1)+12M(C_5H_{12})(U1)+14M(C_6H_{14})(U1)}／Δ

・M(N_2)(D1)=4F(U1)・M(N_2)(U1)/Δ

・M(O_2)(D1)=F(U1)・{4M(O_2)(U1)-2M(CO)(U1)-2M(H_2)(U1)-8M(CH_4)(U1)-14M(C_2H_6)(U1)
-20M(C_3H_8)(U1)-26M(C_4H_{10})(U1)-32M(C_5H_{12})(U1)-38M(C_6H_{14})(U1)}／Δ

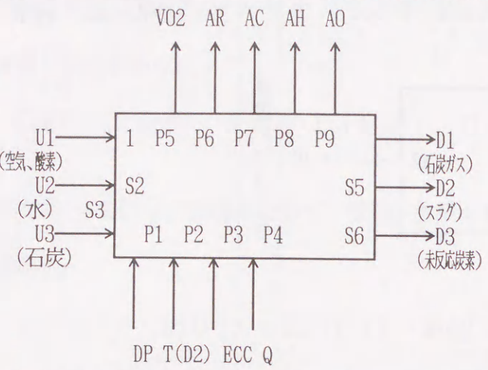
熱収支

・T(D1)：次式の成立する温度

F(U1)h(U1)=F(D1)h(D1)

CGFA	石炭ガス化器（全CHONS考慮）	1／1

機器入出力関係



機器パラメータ

P1: DP(kg/cm²): 圧損
P2: T(D2)(℃): スラグ温度
P3: ECC:カーボン転換率(0 ≦ECC≦1)
P4: Q (kcal/h): 放熱量
P5: VO2(kmol/kmol•CHO):理論酸素量
P6: AR: 空気比
P7: AC: 総流入物質中での炭素の原素量
P8: AH: 〃 水素 〃
P9: AO: 〃 酸素

主な機能

- 石炭中のN, Sはそれぞれ全てN_2, H_2Sになるものと仮定
- 石炭をガス化する。出口温度でシフト平衡。メタネーションは考えない。
- 真の出口D1を算出する前に仮の出口D0の温度を計算。

基本式

物質収支

- まず以下の元素量を算出（式中CHONSは、石炭のこと）

$$
\begin{cases}
AC=F(U3)\cdot M(CHONS)(U3)\cdot CHONS(C) \\
AH=F(U3)\cdot M(CHONS)(U3)\cdot CHONS(H)+2[\,F(U1)\{M(H_2Oliq)(U1)+M(H_2Ovap)(U1)\} \\
\qquad +F(U2)\{M(H_2Oliq)(U2)+M(H_2Ovap)(U2)\} \\
\qquad +F(U3)\{M(H_2Oliq)(U3)+M(H_2Ovap)(U3)\}\,] \\
AO=F(U3)\cdot M(CHONS)(U3)\cdot CHONS(O) \\
\qquad +[F(U1)\{2M(O_2)(U1)+2M(CO_2)(U1)+M(H_2Oliq)(U1)+M(H_2Ovap)(U1)\} \\
\qquad +F(U2)\{M(H_2Oliq)(U2)+M(H_2Ovap)(U2)\} \\
\qquad +F(U3)\{M(H_2Oliq)(U3)+M(H_2Ovap)(U3)\}\,] \\
AN=F(U3)\cdot M(CHONS)(U3)\cdot CHONS(N)+F(U1)*2M(N_2)(U1) \\
AS=F(U3)\cdot M(CHONS)(U3)\cdot CHONS(S)
\end{cases}
$$

- $F(D1)=AH/2+AC*ECC+AN/2$
- 以下の仮の組成M'(X)(D0) を仮定してから、出口温度T(D1) におけるシフト平衡組成を求め石炭ガスの出口ガス組成M(X)(D1)とする。

$$
\begin{cases}
M'(N_2S)(D0)=AS/F(D1) \\
M'(N_2)(D0)=AN/2/F(D1) \\
M'(H_2)(D0)=AH/2/F(D1) \\
M'(CO)(D0)=(2*AC*ECC-AO)/F(D1) \\
M'(CO_2)(D0)=(AO-AC*ECC)/F(D1) \\
\text{上記以外の}M'(X)(D0)=0.0
\end{cases}
$$

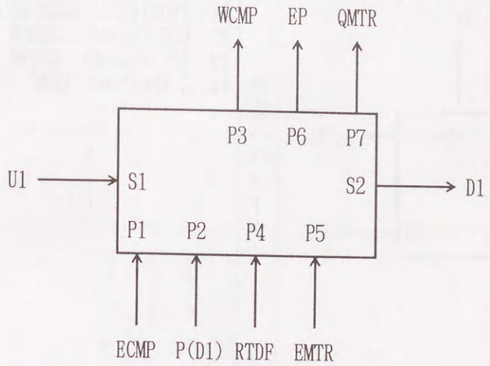
熱収支

T(D1):次式の成立する温度、但し石炭ガス化装置出口のシフト反応平衡を考慮しつつ、収束させる。

$$F(U1)h(U1)+F(U2)h(U2)+F(U3)h(U3)=F(D1)h(D1)+F(D2)h(D2)+F(D3)h(D3)+Q$$

CMPP	コンプレッサー（出口圧力指定型）	1／1

機器入出力関係



機器パラメータ

P1:ECMP: コンプレッサ 断熱圧縮効率
P2:P(D1)(kg/cm²): コンプレッサ出口圧力
P3:WCMP(kcal/h):圧縮仕事
P4:RTDF(kmol/h):コンプレッサ定格流量
P5:EMTR:電動機効率
P6:EP(kcal/h):電動機入力
P7:QMTR(kcal/h):電動機損失

主な機能

- U1の気体をWのエネルギー(WCMP)を用いて断熱圧縮しD1の気体とする。
- 外の系とのエネルギーの受け渡しはWのみ。
- 圧縮効率に起因する損失は熱として排ガス中に受け渡される。

基本式

物質収支

- $F(D1)=F(U1)$
- $M(X)(D1)=M(X)(U1)$

熱収支

- T(D1) ： 次式を連立させて成立する温度

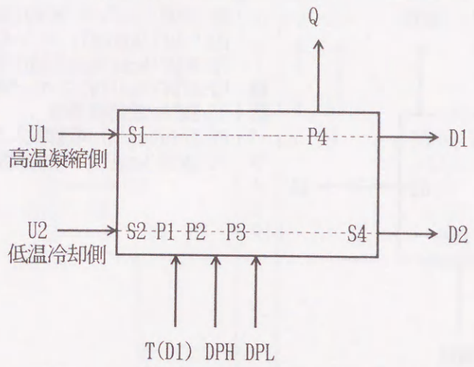
$$
\begin{cases}
\ln\dfrac{P(D1)}{P(U1)}=\dfrac{1}{R}\displaystyle\int_{T(U1)}^{T_0}\dfrac{Cp(T)}{T}\,dT \\
h(D1)=h(U1)+\{h_0-h(U1)\}/ECMP
\end{cases}
$$

その他

- $WCMP=F(D1)h(D1)-F(U1)h(U1)$
- $EP=WCMP/EMTR$
- $QMTR=EP-WCMP$

CON	凝縮器（凝縮温度指定型）	1／1

機器入出力関係



機器パラメータ

P1: T(D1)(℃): 高温側出口温度(凝縮温度)
P2: DPH (kg/cm²): 高温側圧損
P3: DPL (kg/cm²): 低温側圧損
P4: Q (kcal/h): 交換熱量

主な機能

- 高温側流体（水を含まない）を冷却しその水分を凝縮させる。
- 凝縮量は出口圧力と出口温度で決定する。
- 圧力と温度によっては凝縮しない場合もある。
- 低温側流体の相変化は想定していない。

基本式

物質収支

- F(D1)=F(U1)
- M(X)(D1)=M(X)(U1)

但し、$M(H_2Oliq)(D1)$と$M(H_2Ovap)(D1)$ には以下の２つの場合がある。但し、Psatは出口温度T(D1)での水の飽和蒸気圧。

①Psat≦P(D1)×$M(H_2Ovap)(U1)$} のとき凝縮。次式を連立させる。

$$\begin{cases} P(D1)\dfrac{M(H_2\ \ ap)(D1)}{(1-M(H_2Oliq)(D1))} = Psat \\ M(H_2Ovap)(D1)=M(H_2Oliq)(U1)+M(H_2Ovap)(U1) \end{cases}$$

②Psat＞P(D1)×$M(H_2Ovap)(U1)$ のとき気体のまま。

$$\begin{cases} M(H_2Ovap)(D1)+M(H_2Ovap)(U1) \\ M(H_2Oliq)(D1)=0 \end{cases}$$

- F(D2)=F(U2)
- M(X)(D2)=M(X)(U2)

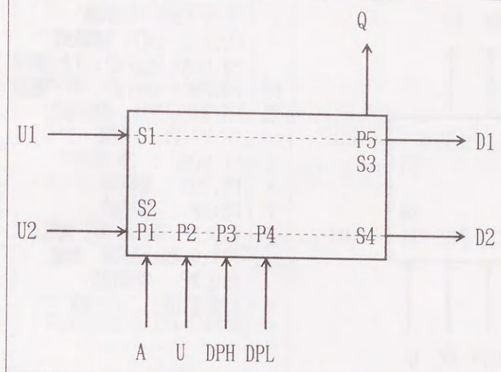
熱収支

- Q=F(U1)h(U1)-F(D1)h(D1)
- T(D2) ： 次式の成立する温度

F(D2)h(D2)=F(U2)h(U2)=Q

HEAU	熱交換器（AU型）	1／1

機器入出力関係



機器パラメータ

P1: A(m³): 伝熱面積
P2: U(kcal/m³h℃): 総括伝熱係数
P3: DPH(kg/cm²): 高温側圧損
P4: DPL(kg/cm²): 低温側圧損
P5: Q(kcal/h): 交換熱量

主な機能

- 高温側流体U1と低温側流体U2を熱交換する。
- いずれの流体にも相変化、反応はないものとする。

基本式

物質収支

- F(D1)=F(U1)
- M(X)(D2)=M(X)(U2)
- F(D2)=F(U2)
- M(X)(D1)=M(X)(U1)

熱収支

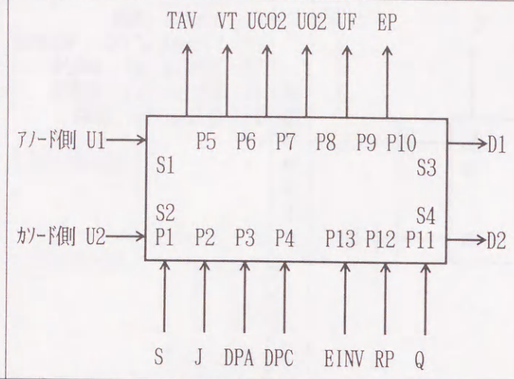
- T(D1),T(D2),Q ： 次式の成立する温度と熱量

F(U1)h(U1)-F(D1)h(D1)=Q

F(U2)h(U2)=F(D2)h(D2)-Q

$$Q=\frac{(T(U1)-T(D2))-(T(D1)-T(U2))}{\ln\left|\dfrac{T(U1)-T(D2)}{T(D1)-T(U2)}\right|}\times A\times U$$

機器入出力関係



機器パラメータ

P1:S（cm²）：電池総面積
P2:J(A/ cm²)：電池電流密度
P3:DPA(kg/cm²)：アノード側圧損
P4:DPC(kg/cm²)：カソード側圧損
P5:TAV(℃)：電池平均温度
P6:VT(V)：電池電圧
P7:UCO2 ：二酸化炭素利用率
P8:UO2 ：酸素利用率
P9:UF ：燃料利用率
P10:EP (kcal/h)：電池圧力
P11:Q (kcal/h)：放熱量
P12:RP ：電池電圧係数
P13:EINV：インバータ効率

主な機能

・電池に入った燃料ガスは供給ガス温度にて、直ちにシフト反応を起こす。
・利用率Ufより電池反応を起こしシフト平衡状態にて電池外に排出。
・電池電圧は出口入口の平均開路電圧から実行抵抗による電圧降下分を考慮して算出。
・酸化剤ガスは燃料ガスと同じ温度にて排出される。

基本式

アノード側物質収支

・まず、反応量(REACT) を算出。

$$REACT=\frac{S\times J\times 3600}{96500\times 2}\times 1000$$

・F(D1)=F(U1)+REACT
・出口組成M(X)(D1)は以下のM'(X)(U1),M"(X)(D1) を求めて、最終的にM"(X)(D1) のシフト平衡組成として求める。但し、M'(X)(U1) は便宜的にシフト反応が一方にのみ進み、CO=0となったときの入口組成。M"(X)(D1) はM'(X)(U1) を基にした反応後の組成。

$$\begin{cases} M'(H_2)(U1)=M(H_2)(U1)+M(CO)(U1) \\ M'(CO)(U1)=0 \\ M'(CO_2)(U1)=M(CO_2)(U1)+M(CO)(U1) \\ M'(H_2O)(U1)=M(H_2O)(U1)-M(CO)(U1) \end{cases}$$

(ただし$M(H_2O)(U1)$のみに関しては負の値も取りうる)

$$\begin{cases} M''(H_2)(D1)=\{F(U1)M'(H_2)(U1)-REACT\}/F(D1) \\ M''(H_2O)(D1)=\{F(U1)M'(H_2O)(U1)+REACT\}/F(D1) \\ M''(CO_2)(D1)=\{F(U1)M'(CO_2)(U1)+REACT\}/F(D1) \\ M''(CO)(D1)=F(U1)M'(CO)(U1)/F(D1) \end{cases}$$

上記４種以外のM(X)(D1)は
M(X)(D1)=F(U1)M(X)(U1)/F(D1)

基本式続き

カソード側物質収支

・F(D2)=F(U2)-3/2REACT

・$M(O_2)(D2)=\dfrac{F(U2)M(O_2)(U2)-1/2REACT}{F(D2)}$

・$M(CO_2)(D2)=\dfrac{F(U2)M(CO_2)(U2)-REACT}{F(D2)}$

・その他の組成

$$M(X)(D2)=\frac{F(U2)M(X)(U2)}{F(D2)}$$

電池発生電圧V_Tの計算

・$V_T=Eav-\dfrac{J\ RP}{1000}$

・$Eav=(Eu\ Ed)^{1/2}$

・$Eu=E_0+\dfrac{RTav}{2F}\ln\left[\dfrac{M''(H_2)(U1)M(CO_2)(U2)M(O_2)(U2)^{1/2}}{M''(CO_2)(U1)M''(H_2O)(U1)}\left[\dfrac{Puav}{1.033227}\right]^{1/2}\right]$

・$Ed=E_0+\dfrac{RTav}{2F}\ln\left[\dfrac{M(H_2)(D1)M(CO_2)(D2)M(O_2)(D2)^{1/2}}{M(CO_2)(D1)M(H_2O)(D1)}\left[\dfrac{Pdav}{1.033227}\right]^{1/2}\right]$

ただし、M"(X)(U1)はM'(X)(U1) をもとにした供給温度T(U1) でのシフト平衡組成
M(X)(D1)はM'(X)(D1) をもとにした排出温度T(D1) でのシフト平衡組成

・$E_0=1.238+0.158\times10^{-3}Tav+0.0095\times10^{-6}Tav^2+0.0018\times10^{-9}Tav^3-0.060\times10^{-3}Tav\ \ln Tav$

熱収支

・次式が成立する様にアノード側出口ガス組成の平衡を考慮しつつ、出口温度を収束させる。なお、 T(D1)とT(D2)は同じとする。

$$F(U1)h(U1)+F(U2)h(U2)=F(D1)h(D1)+F(D2)h(D2)+EP+Q$$

・I=S•J
・$EP=I\cdot V_T$

その他

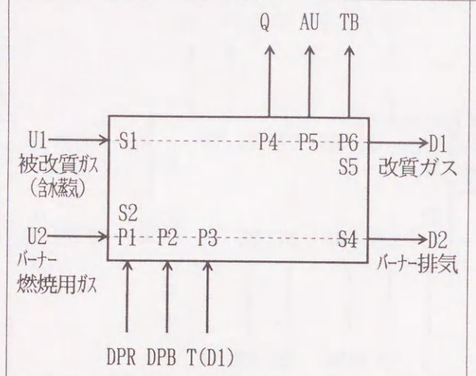
・$Uf=1-\dfrac{F(D1)(M(H_2)(D1)+M(CO)(D1))}{F(U1)(M(H_2)(U1)+M(CO)(U1))}$

・$Uo_2=1-\dfrac{F(D2)M(O_2)(D2)}{F(U2)M(O_2)(U2)}$

・$Uco_2=1-\dfrac{F(D2)M(CO_2)(D2)}{F(U2)M(CO_2)(U2)}$

REF	水蒸気改質器	1／1

機器入出力関係



機器パラメータ

P1: DPR(kg/㎠): リフォーマ側圧損
P2: DPB(kg/㎠): バーナ側圧損
P3: T(D1)(℃): 改質側出口温 (改質温度)
P4: Q(kcal/h): 移動熱量
P5: AU(kcal/h•℃):伝熱面積×総括伝熱係数
P6: TB(℃): バーナー断熱火炎温度 (チェック用)

主な機能

- 被改質ガスU1とバーナー用燃焼ガスを用い、熱交換させると同時に改質ガスD1を得る。
- 被改質ガスは水蒸気を既に含んでいるもの、バーナー燃焼用ガスは燃料と空気が既に混合されているものとする。
- 改質ガスは改質温度 T(D1)でメタン改質反応とシステム反応の平衡組成とする。
- 改質可能な高級炭化水素はC_6H_{14} まで。

基本式

改質管側物質収支

- M(X)(D1)は、T(D1) をもとにシフト反応、メタル水質器改質反応の平衡組成として求める。
- これに基づき、出口流量T(D1) を求める。
- $C_nH_{2(n+1)}$ の処理については、高級炭化水素の改質が十分進みやすく、 CH_4と等価に扱えることから、$C_nH_{2(n+1)}+nH_2O \rightarrow nCO+(2n+1)H_2$ によって、流入した$C_nH_{2(n+1)}$ は一度全てCOとH_2になったものとしてから、CH_4 のみとの平衡組成を算出する。

バーナ側物質収支

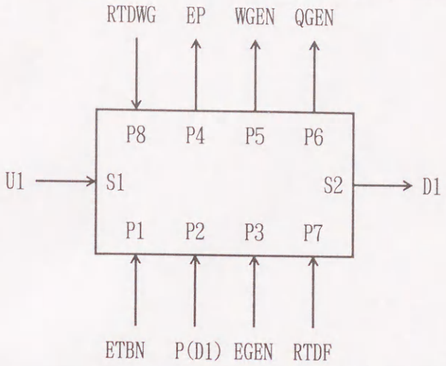
機器モジュールBNと同一

熱収支

- まず、以下の改質管側のQを算出する。
- Q=F(D1)h(D1)-F(U1)h(U1)
- T(D2) : 次式の成立する温度
  F(D2)h(D2)=F(U2)h(U2)-Q
- TB: 次式の成立する温度
  F(D2)h(D2)=F(U2)h(U2)

TGP	タービン発電機（出口圧力指定型）	1／1

機器入出力関係



機器パラメータ

P1: ETBN: タービンの断熱膨張効率
P2: P(D1)(kg/㎠): タービンの出口圧力
P3: EGEN: 発電機効率
P4: EP (kcal/h): 発電機出力
P5: WGEN (kcal/h): 膨張仕事
P6: QGEN (kcal/h): 発電機損失
P7: RTDF (kmol/h): タービン定格流量
P8: RTDWG(kcal/h): 発電機定格容量

主な機能

- U1の気体を断熱膨張させD1の気体とし、その過程でエネルギーWGENを回収する。
- 外系とのエネルギーの受け渡しはWGENのみ。
- 膨張効率に起因する損失は、熱として排ガス中に受け渡される。

基本式

物質収支

- F(D1)=F(U1)
- M(X)(D1)=M(X)(U1)

熱収支

- T(D1) : 次式を連立させて成立する温度

$$\begin{cases} \ln \dfrac{P(D1)}{P(U1)} = \dfrac{1}{R}\displaystyle\int_{T(U1)}^{T_0} \dfrac{Cp(T)}{T}\,dT \\ h_0 = h(U1) + \{h(D1)-h(U1)\}/ETBN \end{cases}$$

その他

- WGEN=F(U1)h(U1)-F(D1)h(D1)
- EP=WGEN×EGEN
- QGEN=WGEN-EP